LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XXV. VOL. XXV. — 1895.

PARTE I.

ROMA
PRESSO
LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXV.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 7 febbrajo 1895)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 1° marzo 1895)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 4 aprile 1895)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 4 maggio 1895)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 4 giugno 1895)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 18 luglio 1895)

ERRATA-CORRIGE

Pagina	Riga	Invece di	Si legga
394	ultima	ricorsi l'alcaloide	ricavai l'alcaloide
395	1-2	mercuriochinoliche	mercuriochinoliniche
id.	18	di ricerche	di recente
396	29	$3\left(\begin{smallmatrix}C_9H_7N\\C_9H_7N\end{smallmatrix}\right)Cl_2$, C_9H_7NHCl	$3\left(\begin{smallmatrix}C_9H_7N\\C_9H_7N\end{smallmatrix}Hg\right)Cl_2$, C_9H_7NHCl
397	11	KOH	2KOH
id.	12	$BrNH_4 = HgBr_2 + 2C_9H_7N + NH_3 + 2H_2O$	$2BrNH_4 = HgBr_2 + 2C_9H_7N + 2NH_3 + 2H_2O$
398	16	Raccogliendo	Ragguagliando
id.	18	prodotto di	prodotto da
399	3	prodotto	prodotta
id.	ultima	all'acqua	nell'acqua
400	7	12,43	13,43
401	5	cloruro si scioglie	Il cloruro si scioglie
403	25	cristallizzazione dello	cristallizzazione dallo
404	31	cioè disidrato	cioè disidratato

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche comparate sopra i metodi di distillazione frazionata;

nota di F. ANDERLINI e R. SALVADORI.

(*Giunta il 18 dicembre 1894*).

Varî chimici si occuparono della costruzione di apparati di laboratorio per distillare frazionatamente i liquidi, alcuni si limitarono a modificare i primi introdotti nell'uso, altri ne immaginarono di nuovi, per modo che tali apparati sono già divenuti numerosi; però non tutti hanno incontrato eguale favore.

In questo Istituto esiste una raccolta fatta per cura del Prof. Nasini, di apparati per la distillazione frazionata, dei quali fummo cortesemente autorizzati a servircene per le esperienze che verranno descritte [1].

Dobbiamo però dichiarare che per ora non intendiamo di riferire altro che i risultati pratici ottenuti dalle nostre esperienze; e nemmeno di aver voluto sottoporre alla prova tutti gli apparati fin ad oggi proposti, ma solo quelli che ci sembrarono i più alla portata per i bisogni dei laboratorii.

Considerando gli apparati per distillare frazionatamente come dei refrigeranti ascendenti si possono distinguere in :

1° Apparati a colonna semplice (Hempel ecc.).

[1] Alcune esperienze furono eseguite con intelligente diligenza dal signor Vianello Natale studente di chimica al quale porgiamo vivi ringraziamenti.

2° Apparati a colonna con bolle (Wurtz, Henninger e Le Bel ecc.).

3° Apparati a serpentino (Warren, Anderlini).

Cronologicamente l'idea prima di operare una vera frazionatura mediante un refrigerante ascendente è dovuta agli alchimisti del secolo XVII e forse anche ai loro antecessori. L'apparato consisteva in una cucurbita sormontata da un serpentino formato di pezzi disposti ad angolo in un solo piano. Tale apparato doveva servire per la rettificazione dell'acquavite; tuttavia sembra che il suo uso non si sia generalizzato in causa della complicazione che offriva e si continuò a distillare in storte o palloni di varie forme praticando delle semplici rettificazioni.

Il Wurtz fu, senza dubbio, quello che diede il primo impulso, nel secolo nostro, alla immaginazione dei chimici per la ricerca di disposizioni da darsi agli apparati per il frazionamento dei miscugli, ed il notissimo tubo del chimico francese è il capostipite dei frazionatori a bolle che permisero di ottenere la separazione, da liquidi omogenei, di corpi, la quale o assai difficile o impossibile sarebbe stata col processo della rettificazione.

In quanto all' idea di applicare agli apparati di laboratorio il principio del gorgogliamento del vapore nel liquido che pel condensamento si separa in seno all' apparato è dovuta al Linnemann ([1]) colle sue cestine di rete metallica introdotte nel tubo di Wurtz alquanto modificato. Questo principio, che diede tanto felici risultati nelle industrie dell'alcole, dei prodotti del catrame e degli oli minerali, introdotto principalmente per opera di Adam, doveva riescire anche negli apparati a dimensioni ridotte dei laboratori e non restava che perfezionare gli apparati di Wurtz e del Linnemann. Ciò fecero Henninger e Le Bel colle loro bolle, a scarichi alternati, che tanto utili riescirono a molti chimici nelle separazioni degli idrocarburi, degli alcoli ecc.

Gli apparati di Linnemann e di Hempel ci sembra che si possono considerare conformati su di uno stesso tipo, cioè a colonnna, ma differiscono per essere i piani di frazionamento ([2]) in quelli del primo staccati e nettamente distinti, mentre in quelli del se-

([1]) Ann. **160**, 195.

([2]) Così chiamiamo i punti in cui avviene il gorgoglio del vapore nel liquido condensato nell'apparato.

condo non sono intermittenti, ma illimitati ed indistinti. A ciò si deve attribuire l'efficacia di questo, riescito uno dei migliori anche per la sua semplicità.

Tutti gli altri apparati a colonna, o di qualsiasi altra forma, riescono più o meno efficaci a seconda che il vapore viene più o meno ripetutamente a contatto col liquido formatosi per la sua condensazione. Nell' industria questo principio viene applicato sia nei deflemmatori a colonna a piani sovrapposti, sia in quelli a serpentino.

Il Warren prima e lo Schloesing ([1]) poi hanno tentato di ridurre il deflemmatore a serpentino alle proporzioni degli apparati di laboratorio, ma l' uso del serpentino semplice non si diffuse, perchè non si evita che difficilmente il rigurgito, quando il lume del tubo è stretto ed il punto di ebullizione della sostanza oltrepassa i 200°; ed è molto diminuita l' efficacia se è a lume largo, quando non si voglia o possa dargli un eccessivo sviluppo. D'altra parte l' uso del bagno in cui si trova immerso il serpentino per mantenerlo alla temperatura utile pel frazionamento, proposto dal Warren, e l'uso di un bagno ad aria proposto dallo Schloesing rendono complicata l'installazione ed il maneggio di tali apparati.

Tuttavia il serpentino offre dei reali vantaggi sopra molti altri apparati, perchè si può dare ad esso un notevole sviluppo pur conservando un insieme assai facile ad essere maneggiato. Riflettendo all' utilita che poteva portare il serpentino, alcuni anni or sono uno di noi ([2]) propose un frazionatore di tale forma, ora un po' modificato, il quale non presenta più gli inconvenienti del serpentino semplice di Warren e di Schloesing, perchè si può usare allo stesso modo degli altri senza apposita installazione. E che il serpentino sia vantaggioso in confronto degli apparati a colonna tenderebbe a provarlo l'esperienza che viene qui appresso descritta.

Furono presi un apparato di Henninger e Le Bel a 6 bolle semplici della capacità di cc. 227 e lungo cent. 54, ed un apparato di Anderlini della capacità di cc. 84 e lungo cent. 35.

La capacità e la lunghezza furono prese dal punto in cui l'apparecchio sporgeva dal turacciolo fino alla tubulatura superiore di

([1]) Ann. d. chem. IV, suppl. 51 e Dictionn. de Wurtz suppl. II, p. 664.

([2]) F. Anderlini, Chem. Zeit. IX, 941 e Gazz. chim. Ital. XXIV, 153. Viene costruito dai signori Zambelli e C. di Torino.

efflusso. L'esperienza fu eseguita con un vino al 9,8 p. $^0/_0$ di alcole il quale venne distillato fino a raccogliere 100 cc. di liquido alcoolico di cui misurando la densità a 15^0 si trovarono i numeri seguenti:

Apparato Henninger e Le Bel, densità 0,9051 = a 64 p. $^0/_0$ di alcole in volume.

Apparato Anderlini, densità 0,8971 =a 68 p. $^0/_0$ di alcole in volume.

Lo scopo che si ebbe di mira al principio del nostro lavoro fu quello principalmente di fare una scelta dell' apparato che avesse la più grande efficacia di separazione per vedere se ci riesciva di portare un qualche contributo allo studio del fenomeno del trasporto reciproco dei vapori di corpi a punto di ebullizione diverso nei miscugli omogenei. Ma una volta dato mano alle esperienze ed avendo raccolti un buon numero di dati pratici ci sembrò che non dovesse riescire del tutto inopportuno di renderli noti, dopo completati, benchè altri lavori consimili sieno già stati pubblicati, fra i quali dobbiamo fare menzione speciale di quello di H. Kreis [1] per il numero delle esperienze e per i risultati da esso ottenuti, dai quali egli ha tratto le conclusioni seguenti:

1° " I migliori metodi per le distillazioni frazionate di liquidi a punto di ebullizione presso i 100^0 sono:

" l'apparato di Linnemann con cestini di platino ed il tubo di Hempel;

2° " che impiegando l'apparato a bolle di Wurtz si raggiunge lo stesso risultato con sei distillazioni come col pallone semplice, senza apparato a bolle con 12;

3° " che l'azione dell'apparato di Wurtz è la stessa, sia esso con due o con quattro bolle, oppure un tubo semplice corrispondente a quello a 4 bolle ". Appunto in vista di tali risultati abbiamo creduto superfluo di istituire il confronto fra vari apparati e limitarci ad esperimentare quelli che ci sembrarono atti a prestare una utilità pratica; e solo per formarci un criterio più esatto abbiamo eseguito poche esperienze con quelli che, sia per le prove date al Kreis, sia a noi, mostrarono la loro inferiorità. Non riportiamo tali esperienze, perchè nulla o ben poco aggiungerebbero alle altre che esporremo.

(1) Annalen d. Chem. 224, 259.

D'altra parte la prima serie di esperienze fatte con liquidi alcoolici riteniamo che possa essere sufficiente per dare un'idea d'insieme avendo a tale scopo dato la disposizione al quadro che si riferisce a tali esperienze.

Norme seguite nelle esperienze.

Come è naturale in tutto il corso delle esperienze si è cercato di evitare l'azione delle correnti di aria e che gli apparati venissero a trovarsi nelle stesse condizioni, per quanto ci fosse concesso, ad onta delle variazioni della temperatura ambiente; e perciò vennero tutti ravvolti in un cartoccio in modo che solo una parte fosse visibile per sorvegliare l'andamento della distillazione. Infatti abbiamo verificato che dopo un certo tempo si stabilisce nell'interno del cartoccio una temperatura la quale non differisce che di poco operando anche in stagioni opposte. Del resto, nel caso nostro, la temperatura ambiente non ha importanza, perchè ogni serie di esperienze fu eseguita in una data stagione, per modo che ogni singola prova di una serie è comparabile alle altre della stessa serie.

È evidente che apparati di proporzioni molto diverse, prescindendo dalla forma, non possono essere comparabili e perciò abbiamo procurato di scegliere ed assortire quelli che erano a nostra disposizione in modo da evitare più che fosse possibile differenze notevoli in questo senso, e quando abbiamo fatto l'opposto fu a disegno, allo scopo di meglio far risaltare l'efficacia di qualcuno.

La velocità di distillazione esercita pure una sensibile influenza sui risultati, per modo che con uno stesso apparato si possono raccogliere quantità molto diverse entro gli stessi limiti di temperatura. Ciò era prevedibile, ma abbiamo voluto formarcene un criterio esatto coll'eseguire alcune esperienze collo stesso apparato e collo stesso miscuglio facendo variare la velocità di distillazione.

Data tale contingenza abbiamo regolato il flusso in modo che tutti gli apparati nell'unità di tempo producessero una quantità eguale di distillato; perciò l'ebullizione veniva guidata in modo da far distillare non meno di 120 e non più di 140 goccie al minuto. Limiti questi che ci parvero i più opportuni per un buon frazionamento.

In ogni distillazione frazionata si raccoglievano in uno stesso recipiente tutte le porzioni che passavano entro quei determinati limiti di temperatura e le introduzioni delle frazioni si facevano soltanto dopo che il termometro segnava la temperatura limite prefissa. Così per es., distillando il miscuglio di toluolo e xilolo si introduceva nel pallone la frazione passata fra 110°-112° in una operazione antecedente e quando il termometro segnava 112° veniva aggiunta la frazione fra 112°-114° e si raccoglieva nello stesso collettore ciò che ancora passava fra 110°-112°, poi quella fra 114°-116°, sempre del frazionamento antecedente, e se il termometro segnava di nuovo la temperatura sotto i 112° si lasciava a parte il primo collettore attendendo, come sempre, che la colonna di mercurio del termometro accennasse ad innalzarsi sopra il limite dato.

Seguendo il solito metodo di sospendere la distillazione e lasciar raffreddare il liquido contenuto nell'apparato distillatorio prima di fare l'aggiunta di nuove frazioni sarebbe stato richiesto molto tempo a pura perdita ed inoltre dispersione di una parte del materiale più volatile. Per evitare quindi dispendio di tempo e di materiale, durante le numerose esperienze che avevamo in animo di effettuare, si mise in pratica l'espediente di applicare al pallone destinato a contenere il miscuglio un turacciolo a due fori in uno dei quali passava l'estremità inferiore del frazionatore e nell'altro un imbuto a chiavetta per mezzo del quale si introducevano le frazioni senza bisogno nemmeno di attendere il raffreddamento; solo veniva allontanata la fiamma durante l'introduzione.

Come si rileva dalle unite tabelle abbiamo sempre impiegato una quantità rilevante di miscuglio e sono inoltre numerose le distillazioni effettuate con ogni singolo apparato: con ciò noi abbiamo ritenuto di ovviare alle inesattezze causate dalle pesate un po' grossolane, perchè non si teneva conto che fino al mezzo grammo, in via generale, non soltanto per risparmio di tempo, ma anche perchè ben presto ci siamo convinti che spingere lo scrupolo più in là sarebbe stata affettazione. Coll'impiegare una quantità sufficiente di materiale e moltiplicando le esperienze si veniva a diminuire una causa d'errore per l'effetto dall'inevitabile squilibrio delle condizioni del miscuglio al suo punto di ebullizione che avviene ad ogni aggiunta delle frazioni successive. Questa ci sembra

almeno la spiegazione del fatto che risalta dall'ispezione delle tabelle ove si osservano delle notevoli oscillazioni nelle quantità raccolte delle frazioni intermedie. Anzi in vista appunto di mettere in rilievo questo particolare abbiamo avuto cura di segnare con una graffa quelle frazioni che, mescolate, quando erano in piccola quantità, venivano successivamente introdotte nel pallone a distillazione.

Osservazioni sulle esperienze.

Prima serie.

Questa serie comprende le esperienze eseguite con vino ed alcole acquoso a varii gradi di concentrazione. Per ogni apparato si impiegò un litro di liquido. Dai liquidi contenenti meno del 15 p. $^0/_0$ di alcole (volume) si raccolsero 100 cent. di distillato, entro palloncino graduato, e 150 cc. da quelli con 21 p. $^0/_0$ di alcole.

La proporzione di alcole contenuta nel distillato si determinò, sia prendendo la densità, sia con areometro campionato; bene inteso che le misure vennero fatte alla stessa temperatura, cioè 15^0.

Seconda serie.

Le esperienze furono eseguite con un miscuglio di toluolo e xilolo; il primo bolliva a 109^0,5-110^0 a 760 mm. di pressione, il secondo a 139^0-140^0. La temperatura indicata nelle tabelle per la frazione più bassa è stata segnata a partire da 110^0 onde evitare complicazioni di numeri; essa però comprende anche ciò che passava prima.

Avanti di fare il miscuglio le due sostanze si fecero digerire separatamente a caldo sul sodio metallico.

Terza serie.

Per questa serie valgono le osservazioni fatte sulla precedente; il miscuglio è lo stesso della precedente, gli apparati invece differiscono per le dimensioni maggiori, come si rileva dalle misure di capacità e lunghezza poste a lato di ogni singolo apparato.

Quarta serie.

La quarta serie venne eseguita con un miscuglio di benzolo, toluolo e xilolo. Il benzolo, cristallizzabile bolliva a 78°,5-79°,5 gli altri due idrocarburi furono gli stessi della serie precedente. Anche qui, per maggiore semplicità abbiamo preso un numero rotondo per punto di partenza della frazione più bassa.

Tutti e tre furono lungo tempo digeriti sul sodio metallico prima di mescolarli.

Quinta serie.

Il miscuglio fu fatto con anilina e xilidina. Il punto di ebullizione della prima fu trovata a 183°,5, la seconda bolliva esattamente a 215°; tutte e due furono prima digerite sulla barite caustica per disidratarle e poi ridistillate in corrente di idrogeno. Il miscuglio venne fatto colle due basi appena ridistillate ed incolore e benchè le esperienze si fossero eseguite difilato tuttavia alla fine di ognuna rimase un residuo alquanto colorato; il quale non oltrepassò mai i 12 grammi e venne computato col peso dell'ultima frazione.

SERIE PRIMA. — *Distillazione di 1 litro di alcole per ogni singolo apparato.*

Nome degli apparati	Descrizione			I Vino all'11 p. % di alcole Distillato 100 cc.	II Alcole al 12 p. % Distillato 100 cc.	III Alcole al 15 p. % Distillato 100 cc.	IV Alcole al 21 p. % Distillato 150 cc.
	Forma	Capacità in cc.	Lunghezza	Alcole p. % in volume contenuto nei distillati a 15°			
Wurtz *a*	4 bolle	79	21	56	65	68,4	66,4
Linnemann *b*	3 bolle e con 5 cestini di platino		24	62	63,2	72	67
Linnemann *c*	3 bolle e con 6 spirali di di platino	39	21	57	63	70	65,8
Glinsky *d*	5 bolle con tubo di scarico	60	20	53	64,2	69,4	66
Glinsky *e*	5 bolle, 3 palline di vetro, tubo di scarico	57	20	62	66	74	67,5
Hempel *f*	Colonna di perle di 26 centimetri di altezza	112 senza p. 80 con perle	48 diam. del tubo mm. 21	57	68	76	70
Le Bel-Henninger *g*	4 bolle, 4 tubi di scarico	147	40	64	67	75,6	67,5
Le Bel-Henninger *h*	2 bolle, 2 scarichi e 3 cestini di platino	85	20	—	68	73	70
Le Bel-Henninger *i*	4 bolle, 4 cestini di platino e 4 scarichi	147	36	—	70	76,4	72,6
Anderlini *k*	2 spirali, 2 scarichi	30	19	64	—	—	—
Anderlini *l*	4 spirali, 2 scarichi	32	20	—	70	76,8	72,6
Anderlini *m*	4 spirali, 2 scarichi, 2 cestini di platino	32	20	—	72	—	—

Serie seconda.

N. 1.

Apparato di Glinsky con 5 bolle e 3 sfere di vetro.

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		III	IV	V	VI	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
110-115	60	110-112	45	77	112	152	180	
115-120	100	112-114	85,5	42	67	41	26	
120-125	104	114-116	56	40,5	20,5	20	12,5	
125-130	81	116-118	40,5	30	20	9	10	Capacità cc. 57 Lunghezza centimetri 20. Quando la temperatura oltrepassa i 120°, le bolle incominciano a riempirsi di liquido e la distillazione deve venire sospesa di tratto in tratto affinchè le bolle si vuotino.
130-185	74	118-120	85	20,5	16	7,5	5,5	
135-140	91	120-122	32	20	14,5	7	5	
		122-124	20	17,5	7	6,5	4,5	
		124-126	16,5	16,5	5,5	7,5	5,5	
		126-128	18	19	9	5,5	4,5	
		128-180	10,5	15,5	12,5	7,5	5	
		180-132	20	18	14	9	8,5	
		182-184	15,5	18	12	9,5	9,5	
		184-186	23	16	15,5	22	12	
		186-188	50	86,5	27,5	24	21,5	
		188-140	82	118	146	166	188	

Serie seconda.

N. 2.

Apparato di Henninger e Le Bel
a 4 bolle senza cestine di platino.

Toluolo gr. 250—Xilolo gr. 250.

I		II		III gr.	IV gr.	V gr.	VI gr.	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.					
110-115	36	110-112	41	78	107	186	158	
115-120	124	112-114	44	59	68	60	49	
120-125	109	114-116	56	32,5	26,5	20	12	
125-130	74	116-118	43	27,5	20,5	17,5	9,5	
180-135	62	118-120	27	26	16	10,5	10,5	
135-140	95	120-122	35	21,5	12,5	8	9,5	
		122-124	18	11,5	11,5	5,5	8,5	
		124-126	14	10	9,5	4,5	10,5	Capacità cc. 147 Lunghezza centimetri 36.
		126-128	12	10,5	9	7,5	5,5	
		128-130	20	16,5	10,5	10	7	
		130-132	20	17	14	15	7,5	
		132-134	14	19	23	8	5,5	
		134-136	19	21	8,5	9	8	
		136-138	53	40	30	22	20	
		138-140	84	106	134	164	176	

Serie seconda.

N. 3.

Apparato di Henninger e Le Bel con 2 bolle e 3 cestine di platino.

Miscuglio di toluolo gr. 250 e xilolo gr. 250.

I		II		III	IV	V	VI	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
110-115	69	110-112	58	105	141	167	184	
115-120	146	112-114	74	50	46	87	33	
120-125	72	114-116	48	21,5	20	14,5	18	
125-130	71	116-118	31	20	15	10	9,5	
130-135	54	118-120	26	22,5	10	10,5	6,5	
135-140	91	120-122	22,5	26	10,5	9	5	
		122-124	15	18	11	7,5	5,5	
		124-126	17	14	14,5	6,5	8	Capacità co. 80 Lunghezza centimetri 20.
		126-128	16	8	12	7	4,5	
		128-130	17,5	10	10,5	10,5	7,5	
		130-132	24	18	7	7.5	7	
		132-134	14,5	85	9,5	15	7	
		134-136	31,5	14	14	16,5	13,5	
		136-138	45	47	26	21	22	
		138-140	64	114	138	161	190	

Serie seconda.

N.° 4.

Apparato di Hempel piccolo (N. 2).

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		II		IV	V	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	
110-115	11	110-113	52	110-112	74	97	124	
115-120	33,5	113-116	48	112-114	42	48	44	
120-125	54	116-119	74	114-116	29	35	19,5	
125-130	49	119-122	41	116-118	29,5	19,5	20,5	Dimensioni dello apparato :
130-135	55,5	122-125	44	118-120	28	25	24,5	Lunghezza totale centimetri 40
135-140	92	125-128	36	120-122	15	12	11,5	Diametro del tubo mill. 18
		128-131	29,5	122-124	17,5	11,5	11	Altezza della colonna di perle centimetri 17
		131-134	27	124-126	21	14	9	capacità con perle cc. 65
		134-137	47	126-128	22	16	13	capacità senza p. cc. 81
		137-140	100,5	128-130	11	9	5,5	
				130-132	17,5	8,5	6	
				132-134	19	21,5	12	
				134-136	17,5	29	21	
				136-138	52	39	37,5	
				138-140	104	142	142	

Serie seconda.

N. 5.

Apparato di Anderlini con 4 spirali e 2 scarichi.

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		III		IV	V	VI	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	gr.	
100-115	18	110-113	40,5	110-112	75	97,5	127,5	161,5	
115-120	146	113-116	70,5	112-114	70	68,5	54	87,5	
120-125	110,5	116-119	78	114-116	40,5	26,5	27	18	
125-130	75	119-122	85,5	116-118	80	18	20	18	
130-135	54	122-125	42,5	118-120	16,5	17,5	10,5	11,5	
135-140	95,5	125-128	35,5	120-122	16	12	8,5	5	
		128-131	25,5	122-124	16,5	16,5	11	5	Capacità cc. 32; Lunghezza cent. 20.
		131-134	23	124-126	18,5	14,5	8,5	9	
		134-137	49	126-128	10,3	11	5,5	11	
		137-140	99,5	128-130	15	8	6,5	8,5	
				130-132	18,5	14,5	13	9,5	
				132-134	16,5	19	14	9	
				134-136	19,5	26	20	12,5	
				136-138	50	28	27,5	19,5	
				138-140	97	131,5	145	167	

Serie seconda.

N. 6.

Apparato di Anderlini a 4 spire con 1 cestino di platino.

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		III		IV	V	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	
110-115	40	110-113	94	110-112	111	155	196	
115-120	160	113-116	56	112-114	40	83	15	
120-125	82	116-119	40	114-116	33,5	21,5	10,5	
125-130	47	119-122	38,5	116-118	16	15,5	9,5	
130-135	54	122-125	30,5	118-120	21	14	6,5	Capacità co. 32; Lunghezza centimetri 20. Il cestino di platino fa applicato all' imboccatura della bolla inferiore in modo da lasciarlo mobile, per evitare il riempimento delle spirali, come avviene allorchè si fissa.
135-140	116	125-128	34	120-122	14,5	10,5	5,5	
		128-131	10	122-124	20,5	5,5	4	
		131-134	19	124-126	15	7	3,5	
		134-137	85	126-128	6,5	7	2,5	
		137-140	140	128-130	18	6,5	3,5	
				130-132	11	6	[illegible]	
				132-134	12	7	10	
				134-136	6,5	9,5	8,5	
				136-138	38	28,5	14	
				138-140	151	178	203	

Serie terza.

N. 1.

Apparato di Henninger e Le Bel con 6 bolle.

Miscuglio di toluolo gr. 250 e xilolo gr. 250.

I		II		III		IV	V	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° io 2°	gr.	gr.	gr.	
110-115	30	110-113	69	110-112	80	105	113	
115-120	146	113-116	56	112-114	47	27	81	
120-125	100	116-119	62	114-116	23	29	28	
125-130	93	119-122	51	116-118	20	31	28	
130-135	64	122-125	57	118-120	29	21	25	
135-140	76	125-128	19	120-112	20	10	14	
		128-131	32	122-124	26	16	8	Capacità co. 221; Lunghezza centimetri 44.
		131-134	30	124-126	13	24	16	
		134-137	31	126-128	31	8 }	13	
		137-140	93	128-130	12	19 }	16	
				130-132	20	13	10	
				132-134	19	24	15	
				134-136	36	17	17	
				136-138	84	32	32	
				138-140	100	124	144	

Serie terza.

N. 2.

Apparato di Henninger e Le Bel con 5 bolle e 4 cestine.

Toluolo gr. 250—Xilolo gr. 250.

I		II		III		IV	V	VI	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	gr.	
110-115	41,5	110-113	44	110-112	97,5	154,5	166.5	198	Dimensioni dell'apparato: Lunghezza totale cent. 48 — Capacità cc. 179. La distillazione si dovette più volte sospendere per lasciare scaricare le bolle che si riempivano di liquido quando la temp. oltrepassava i 120°.
115-120	142	113-116	82,5	112-114	54,5	39,5	39	25	
120-125	93,5	116-119	78	114-116	48	24	18,5	15	
125-130	57,5	119-122	38	116-118	14,5	17,5	8,5	7,5	
130-135	56,5	122-125	24,5	118-120	18,5	8,5	6	4,5	
135-140	107	125-128	23	120-122	13	7,5	6,5	3	
		128-131	22	122-124	8,5	3,5	6	2,5	
		131-134	20,5	124-126	8	3	2	2	
		134-137	56	126-128	8	5	4,5	3	
		137-140	107	128-130	7,5	9	3,5	4,5	
				130-132	8,5	8,5	8,5	4	
				132-134	15	13,5	8,5	7,5	
				134-136	29,5	21	17,5	4,5	
				136-138	52	39,5	26	80,5	
				138-140	111,5	128	166,5	181,5	

Serie terza.

N. 3.

Apparato di Hempel grande.

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		III	IV	V	VI	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
110-115	50	110-112	61	96	160	180	195	
115-120	106	112-114	43	86	40	30	20	
120-125	101	114-116	37	23	18,5	12,5	6,5	
125-130	76	116-118	48	19,5	10	7,5	4,5	Dimensioni dell'apparato: Capacità: senza perle oc. 112, con perle cc 80; Altezza della colonna di perle cent. 25; lunghezza totale dello apparato cent. 48. Diametro del tubo mill. 21.
130-135	60	118-120	34,5	12	6,5	5,5	5	
135-140	106	120-122	23	8,5	5,5	5	4,5	
		122-124	20,5	7,5	5	4,5	3	
		124-126	20	8	4,5	3,5	2,5	
		126-128	17	4,5	3	2,5	2	
		128-130	12	5,5	3,5	3	3	
		130-132	10,5	14	6,5	5,5	5	
		132-134	15	9	11	8	8	
		134-136	12,5	11	9	10	7,5	
		136-138	32	29	23	20	19	
		138-140	112	164	190	208	212	

Serie terza.

N. 4.

Apparato di Anderlini a 6 spire e 4 scarichi.

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		III		IV	V	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	
110-115	38	110-113	87	110-112	116	154	186	
115-120	160	113-116	58	112-114	31	27	21	
120-125	79	116-119	54	114-116	21	12,5	14	
125-130	77	119-122	18,5	116-118	25,5	18	7	
130-135	54	122-125	49	118-120	32	14,5	10,5	
135-140	111	125-128	42	120-122	15,5	17	6	Dimensioni dell'apparato: Capacità cc. 84; Lunghezza centimetri 35.
		128-131	19,5	122-124	16	15	2,5	
		131-134	19	124-126	12	7,5	5	
		134-137	51	126-128	29	16	10	
		137-140	109	128-130	14	9,5	2,5	
				130-132	8,5	11	8,5	
				132-134	10	14	10,5	
				134-136	24	15	12,5	
				136-138	27	37	32	
				138-140	110	137	169	

Serie terza.

N. 5.

Apparato di Anderlini a 5 spirali e con due cestine di platino.

Toluolo gr. 250 — Xilolo gr. 250.

I		II		III		IV	V	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	gr.	
110-115	65,5	110-113	113	110-112	144	192,5	211,5	
115-120	150,5	113-116	99,5	112 114	52,5	30,5	20,5	
120-125	74,5	116-119	33	114-116	27,5	16,5	10	
125-130	30,5	119-122	19,5	116-118	12	7,5	4	
130-135	47	122-125	16	118-120	13,5	6,5	4	
135-140	132	125-128	15,5	120-122	5,5	3	2	Dimensioni dell'apparato: Capacità cc. 142; Lunghezza centimetri 40. Il lume dei tubi ed i diametri delle bolle erano maggiori che in quello a 6 spirali e quindi la capacità è più grande.
		128-131	13	122-124	8	3	1,5	
		131-134	19,5	124-126	5,5	3,5	1,5	
		134-137	33	126-128	6	2,5	2,5	
		137-140	137,5	128-130	5,5	3,5	3,5	
				130-132	6	4,5	4	
				132-134	6,5	7	2,5	
				134-136	14,5	13	5	
				136-138	46,5	19,5	20	
				138-140	144,5	178	204	

Serie quarta.

N. 1.

Apparato di Henninger e Le Bel con 6 bolle.

Benzolo gr. 200 — Toluolo gr. 200 — Xilolo gr. 200.

I		II		III		IV	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	
80- 85	12,5	80- 83	19	80- 82	48	73	
85- 90		83- 86	58	82- 84	22,5	28,5	
90- 95	69,5	86- 89	18,5	84- 86	28,5	10,5	
95-100	87	89- 92	31,5	86- 88	11,5	19,5	
100-105	55,5	92- 95	20	88- 90	29,5	4,5	
105-110	76,5	95- 98	50	90- 92	21	17,5	
110-115	37	98-101	15	92- 94	13	13,5	
115-120	45,5	191-104	23,5	94- 96	10	15	
120-125	24,5	104-107	25	96- 98	10	3	
125-130	56,5	107-110	22,5	98-100	14	45	
130-135	41	110-113	16	100-102	8,5	6	
135-140	79	113-116	44	102-104	8,5	9	
		116-119	23	104-106	12	7,5	
		119-122	27,5	106-108	11	10,5	Dimensioni dell'apparato : Capacità cc. 221; Lunghezza oent. 44.
		122-125	18	108-110	14,5	39,5	
		125-128	5	110 112	29	38,5	
		128-131	19,5	112-114	39,5	25,5	
		131-134	29,5	114-116	20,5	12,5	
		134-137	35	116-118	9,5	11	
		137-140	85	118-120	10	10	
				120-112	10	6	
				122-124	8,5	4,5	
				124-126	11	7	
				126-128	5	2	
				128-130	3	3	
				130-132	6,5	9,5	
				132-134	17,5	11,5	
				134-136	27	20,5	
				136-138	40	34,5	
				138-140	79	96	

Serie quarta.

N. 2.

Apparato di Henninger-Le Bel a 4 bolle con 5 cestine.

Benzolo gr. 200 — Toluolo gr. 200 — Xilolo gr. 200.

I		II		III		IV	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 8° in 8°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	
80- 85	3,5	80- 83	40	80- 82	60	92	
85- 90	33,5	83- 86	39	82- 84	35	32	
90- 95	71,5	86- 89	39	84- 86	24	15	
95-100	59	89- 92	15,5	86- 88	17,5	8	
100-105	57	92- 95	20	88- 90	11	7	
105-110	60	95- 98	17	90- 92	10	5,5	
110-115	53	98-101	17,5	92- 94	10,5	3	
115-120	61,5	101-104	21	94- 96	9	6,5	
120-125	50	104-107	16,5	96- 98	8	5	
125-130	41,5	107-110	46,5	98-100	10,5	4,5	
130-135	42,5	110-113	40,5	100-102	9,5	10	
135-140	60	113-116	33	102-104	4	6,5	Dimensioni dell'apparato : Capacità cc. 147; Lunghezza cent. 36.
		116-119	29	104-106	6,5	10	
		119-122	27,5	106-108	15,5	16,5	
		122-125	15,5	108-110	56,5	57	
		125-128	16,5	110-112	42	60	
		128-131	15,5	112-114	35	36	
		131-134	10	114-116	28	12	
		134-137	51	116-118	5,5	16	
		137-140	80	118-120	10	4	
				120-122	8	5,5	
				122-124	6	6	
				124-126	9	4,5	
				126-128	7,5	3	
				128-130	5	6	
				130-132	4	7	
				132-134	8	6,5	
				134-136	20	13,5	
				136-138	41,5	42	
				138-140	90	98	

Serie quarta.

N. 3.

Apparato di Hempel con colonna di perle alta 25 cent.

Benzolo gr. 200 — Toluolo gr. 200 — Xilolo gr. 200.

I		II		III		IV	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	
80- 85	6,5	80- 83	51	80- 82	74	112	
85- 90	18	83- 86	43	82- 84	40	30	
90- 95	74,5	86- 89	32,5	84- 86	18	11	
95-100	89	89- 92	19.5	86- 88	12	8	
100-105	55,5	92- 95	20	88- 90	10	5,5	
105-110	66	95- 98	24,5	90- 92	6	5	
110-115	50,5	98-101	20	92- 94	8,5	4,5	
115-120	54	101-104	21	94- 96	6	3	
120-125	52	104-107	23,5	96- 98	8	2,5	
125-130	38,5	107-110	58	98-100	14,5	1,5	
130-135	31	110-113	33,5	100-102	14	2	
135-140	62,5	113-116	35	102-104	10,5	6,5	Dimensioni dell'apparato: Capacità senza perle cc. 112, con perle cc. 80; Altezza della colonna di perle cent. 25; Lunghezza totale dell'apparato cent. 40.
		116-119	38,5	104-106	13	8	
		119-122	23,5	106-108	12,1	31	
		122-125	8,5	108-110	78,5	94,5	
		125-128	6,5	110-112	42	41	
		128-181	14,5	112-114	20	15	
		131-134	17,5	114-116	10	8	
		134-137	45	116-118	13	6,5	
		137-140	90,5	118-120	5	5	
				120-122	5	4,5	
				122-124	4	3	
				124-126	3,5	2	
				126-128	2,5	1.5	
				128-130	4,5	1,5	
				130-132	5,5	3,5	
				132-134	11,5	6,5	
				134-136	20	15	
				136-138	40	30	
				138-140	98	120	

Serie quarta.

N. 4.

Apparato di Anderlini a 6 spire semplici.

Benzolo gr. 200 — Toluolo gr. 200 — Xilolo gr. 200.

I		II		III		gr.	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.		
80- 85	2,5	80- 83	46,5	80- 82	69	112	
85- 90	20	83- 86	49,5	82- 84	35	16,5	
90- 95	95,5	86- 89	37,5	84- 86	35,5	12,5	
95-100	77	89- 92	27	86- 88	4,5	7,5	
100-105	36,5	92- 95	19,5	88- 90	9	7,5	
105-110	61	95- 98	30	90- 92	9,5	4,5	
110-115	44,5	98-101	19,5	92- 94	9,5	4	
115-120	44,5	101-104	15	94- 96	3,5	8,5	
120-125	50	104-107	14,5	96- 98	2,5	9,5	
125-130	29,5	107-110	48	98-100	12	3,5	
130-135	29	110-113	24	100-102	14,5	10	
135-140	94,5	113-116	31	102-104	8,5	4	
		116-119	20	104-106	14,5	14,5	Dimensioni dell'apparato:
		119-122	7	106-108	25,5	36	Capacità cc. 84;
		122-125	7,5	108-110	42	36	Lunghezza cent. 35.
		125-128	31,5	110-112	30	49,5	
		128-131	28,5	112-114	29,5	24	
		131-134	27	114-116	26,5	18	
		134-137	32	116-118	31,5	19	
		137-140	78	118-120	10,5	14	
				120-122	15,5	8,5	
				122-124	14	4,5	
				124-126	4	6,5	
				126-128	7,5	4,5	
				128-130	4	4	
				130-132	2,5	4,5	
				132-134	8	9,5	
				134-136	20	17,5	
				136-138	22,5	22	
				138-140	74	104	

Serie quarta.

N. 5.

Apparato di Anderlini a 6 spirali con 2 cestine di platino.

Benzolo gr. 200 — Toluolo gr. 200 — Xilolo gr. 200.

I		II		III		IV	Osservazioni
Temp. di 5° in 5°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	gr.	
80- 85	15,5	80- 83	78	80- 82	95	118	
85- 90	49	83- 86	41,5	82- 84	27	17	
90- 95	80	86- 89	15,5	84- 86	12	11	
95-100	49	89- 92	28	86- 88	11,5	7	
100-105	61,5	92- 95	15,5	88- 90	13	7,5	
105-110	21	95- 98	14,5 }	90- 92	8,5 }	4	
110-115	73,5	98-101	7 }	92- 94	7,5 }	3	
115-120	49	101-104	15	94- 96	5,5 }	4	
120-125	46	104-107	37,5	96- 98	9 }	4,5	
125-130	41	107-110	43,5	98-100	4 }	3	Dimensioni dell'apparato : Capacità cc. 84; Lunghezza cent. 35. Le cestine furono introdotte, l'una all'imboccatura della bolla inferiore, l'altra nella bolla immediatamente unita all'ultima spirale superiore.
130-135	33	110-113	51,5	100-102	6,5 }	4,5	
135-140	88,5	113-116	31	102-104	12,5	4	
		116-119	26	104-106	9	6	
		119-122	15	106-108	14	26	
		122-125	12	108-110	78	103	
		125-128	19,5	110-112	50	41,5	
		128-131	12	112-114	22	17	
		131-134	12	114-116	10,5	7	
		134-137	45,5	116-118	5,5 }	6,5	
		137-140	95	118-120	6 }	3,5	
				120-122	6 }	3	
				122-124	3,5 }	1,5	
				124-126	4 }	2	
				126-128	10 }	3	
				128-130	10 }	4	
				130-132	10 }	5,5	
				132-134	9,5	5	
				134-136	21,5	9	
				136-138	37,5	39	
				138-140	88,5	126	

Serie quinta.

N. 1.

Apparato di W. Hempel con uno strato di perle alto 25 cent.

Anilina gr. 100 — Xilidina gr. 100.

I		II		III		Osservazioni
Temp. di 4° in 4°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	
184-188	5,2	184-187	32,2	184-186	44,5	
188-192	40,8	187-190	43,3	186-188	28,5	
192-196	51,4	190-193	18,8	188-190	19,4	
196-200	23,5	193-196	11,2	190-192	10,4	
200-204	14,8	196-199	10,1	192-194	3,2	
204-208	13	199-202	5	194-196	4,0	Dimensioni dell'apparato : Capacità cc. 112 senza porle; Capacità cc. 80 con perle; Lunghezza totale cent. 40.
208-212	12,7	202-205	6	196-198	4,5	
212-215	38	205-208	7,5	198-200	5,6	
		208-211	17,3	200-202	3,5	
		211-215	46,5	202-204	0,9	
				204-206	2,3	
				206-208	2,4	
				208-210	3,8	
				210-212	5,1	
				212-215	58,5	

SERIE QUINTA.

N. 2.

Apparato di Henninger e Le Bel con 5 bolle
e 4 cestine di platino.

Anilina gr. 100 — Xilidina gr. 100.

I		II		III		Osservazioni
Temp. di 4° in 4°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	
184-188	3,5	184-187	30,2	184-186	38	
188-192	52,3	187-190	34,8	186 188	33,3	
192-196	59,6	190-193	29,5	188-190	21,8	
196-200	20,7	193-196	19,8	190-192	12	
200-204	13	196-199	8,2	192-194	4,2	
204-208	9	199 202	7,7	194-196	4	
208-212	11,3	202-205	3	196-198	4,4	Dimensioni dell'apparato: Capacità cc. 179. Lunghezza totale cent. 48.
212-215	29	205-208	4,5	198-200	3,3	
		208-211	6	200-202	0,9	
		211-215	54,5	202-204	0,8	
				204-206	3,2	
				206-208	4,9	
				208-210	6,1	
				210-212	11,5	
				212-215	49	

Serie quinta.

N. 3.

Apparato di Anderlini a 5 spire e 4 scarichi.

Anilina gr. 100 — Xilidina gr. 100.

Senza cestine di platino.

I		II		III		Osservazioni
Temp. di 4° in 4°	gr.	Temp. di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	
184-188	7	184-187	18,8	184-186	44,8	
188-192	17,1	187-190	37,6	186-188	20,1	
192-196	57	190-193	20,9	188-190	15,4	
196-200	25,6	193-196	14,4	190-192	6,5	
200-204	16,1	196-199	11,7	192-194	6,4	
204-208	16,5	199-202	7,6	194-196	4,5	
208-212	17,3	202-205	9,6	196-198	3,5	L'apparato impiegato in queste esperienze fu lo stesso dell'esperienza della serie III, N. 5.
212-215	43	205-208	2,2	198-200	5,1	
		208-211	14,8	200-202	4,7	
		211-215	59,2	202-204	2,8	
				204-206	2,5	
				206-208	1,5	
				208-210	4,8	
				210-212	10,7	
				212-215	68,5	

Serie quinta.

N. 4.

Apparato di Anderlini a 5 spire e 4 scarichi.

Anilina gr. 100 — Xilidina gr. 100.

Con due cestine di platino.

I		II		III		Osservazioni
Temp. di 4° in 4°	gr.	Temp di 3° in 3°	gr.	Temp. di 2° in 2°	gr.	
184-188	9	184-187	43,5	184-186	63,5	
188-192	51,1	187-190	27.7	186-188	14,3	
192-196	24	190-193	18,5	188-190	10,3	
196-200	22,6	193-196	10,4	290-292	4,1	
200-204	18,3	196-199	7,7	192-194	4,5	
204-208	12,2	199-202	4,1	191-196	3,5	
208-212	13,4	202-205	6,5	196-198	3	L'apparato impiegato in queste esperienze fu lo stesso dell'esperienza della serie III, N. 5.
212-215	47,5	205-208	5	198-200	4,6	
		208-211	9,6	200-202	2,5	
		211-215	64,2	202-204	0,6	
				204-206	0,9	
				206-208	0,5	
				208-210	6,6	
				210-212	8,9	
				212-215	68,9	

Dalle nostre esperienze ancora una volta risulta evidente che per ottenere un buon frazionamento si deve applicare il principio, ormai già vecchio e notissimo, del gorgoglio, senza del quale difficilmente si raggiunge un grande effetto, qualunque sia la forma dell'apparato.

Ultimamente furono proposti vari deflemmatori nei quali questo principio venne assai largamente applicato, e fra quelli che vennero a nostra conoscenza, ma che non abbiamo potuto sottoporre alla prova sono quello di Marius Otto (1), quello di E. Varenne (2) ed infine quello di E. Barillot (3) che riteniamo tutti come riescite modificazioni dell'apparato di Lebel-Henninger. L' efficacia di tali apparati, stando a quanto scrivono gli autori è rimarchevole e non sarà forse di molto superata da altri apparati, tuttavia presentano gli inconvenienti, a quanto ci pare, di abbisognare di una apposita installazione, e se costruiti in vetro di avere una grande fragilità.

Per quanto riguarda alla forma che si può dare ad un apparato di laboratorio di facile maneggio, dalle nostre esperienze crediamo che risulti dimostrato essere quella a serpentino una delle migliori disposizioni purchè, con un sistema di scarichi, l'eccesso di liquido che si condensa venga dalle spirali fatto rifluire nel recipiente distillatorio. Le esperienze della IV e V serie specialmente illustrano il suesposto non solo, ma fanno risaltare come si ottenga una migliore separazione dei prodotti intermedii dei miscugli complessi come quello impiegato nella serie IV e quello della V serie e di quale utilità riesca per il frazionamento di corpi a punto di ebullizione elevato. L'apparato a colonna di Hempel è raccomandabile per la sua semplicità e facilità di costruzione, l' addebito principale che ad esso si può fare in primo luogo è la notevole quantità di liquido che è necessaria onde poterlo far funzionare, per la ragione della massa liquida che rimane costantemente sospesa fra le perle, delle quali se ne deve introdurre uno strato rilevante per ottenere un effetto utile, perchè, come risulta dalla esp. N. 4 della serie II, riducendo le dimensioni e pareggiato agli altri riesce a questi inferiore. Infatti solo il più grande serie III, N. 3, produce

(1) Bull. s. chim. t. XI-XII, 197.
(2) Bull. s. chim. t. XI-XII, 298.
(3) Bull. s. chim. t. XI-XII, 929.

presso a poco lo stesso effetto del serpentino serie III, N. 5, col quale si può comparare.

L' apparato di Lebel ed Henninger con cestini di platino, è sempre un buon apparato ma presenta l'inconveniente di una grande fragilità ed è facile l' ingorgo delle bolle con liquidi che bollono a temperatura elevata; anche in esso inoltre rimane sospesa una notevole quantità di liquido. A quanto sembra ad onta degli inconvenienti citali questo apparato è più diffuso forse di quello di Hempel.

L'apparato di Linnemann nella sua forma primiera agisce abbastanza bene con liquidi a punto di ebollizione basso, non così con quelli ad elevato, come lo fece notare anche il Kreis, tanto che abbiamo dovuto rinunziare a farne uso nelle esperienze con toluolo e xilolo.

Non esitiamo a dichiarare affatto infelice una modificazione ultimamente introdotta in questo apparato consistente nella sostituzione alle cestine di rete con altrettante spirali di filo di platino che occupano il lume del tubo e stanno suggellate alle pareti del tubo stesso. L'effetto è idontico a quello del tubo di Wurtz, perchè non si produce verun gorgoglio.

L' apparato di Glinsky senza diaframmi non esercita maggior effetto del tubo di Wurtz; quello con pallottole vuote di vetro può servire per sostanze a punto di ebullizione poco lontano da 100°, ma non offre vantaggi su quello di Lebel-Henninger.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Settembre 1894.

Osservazioni sulle relazioni tra il peso molecolare e la densità de' corpi solidi e liquidi;

nota di UGO ALVISI.

(*Giunta il 29 dicembre 1894*).

Già fin dal 1821 M. A. Le Royer e J. A. Dumas ([1]) avevano tentato di stabilire per i volumi *atomici* de' corpi solidi una legge

([1]) Journ. de phys. **92**, 409.

analoga a quella scoperta da Gay-Lussac per i volumi dei gas. Ma in una Memoria: *Sulla densità dei corpi solidi e liquidi,* letta all'Accademia di Torino nel 1824, A. Avogadro da una serie di osservazioni deduceva che " la distanza tra i centri molecolari sarebbe la medesima per tutti i corpi in ciascuno de' due stati, cioè la loro densità sarebbe proporzionale alla massa di queste molecole, se queste distanze e queste proporzionalità non venissero più o meno alterate per differenti circostanze dipendenti dalla costituzione di questi corpi, cosa che non ha luogo nello stato gassoso, dove le molecole sono troppo lontane le une dalle altre perchè la loro influenza possa esercitarsi e dove perciò *il volume della molecola,* cioè lo spazio che occupa col calorico o l'etere che la circonda, non differisce da un corpo all'altro che in ragione delle stesse circostanze ".

Questo concetto in generale si è serbato sino ad oggi; tuttavia senza entrare nella questione della natura di queste reciproche influenze molecolari nei solidi e ne' liquidi, sembra naturale l'ammettere o l'uno o l'altro di questi due ordini di fenomeni:

1° O queste influenze dipendono dalla natura specifica di ciascun corpo (che si esplichi o nella forma differente o in altra proprietà) e quindi perturbano le leggi determinate da una distanza regolare de' centri molecolari; tale ipotesi non fu ancora in modo assoluto dimostrata.

2° O rientrano anch'esse in quelle specie di proprietà dette *molecolari* e quindi il loro andamento non può turbare la costatazione di leggi semplici della medesima natura; in favore di tale ipotesi esisterebbe qualche prova, p. es. la regolarità nel volume molecolare delle serie de' sali isomorfi e di analoga forma e funzione chimica.

Non mi fermerò sull'istoria delle ricerche sui volumi molecolari e sui pesi specifici de' corpi solidi e liquidi, lunga e nota anche da pregevoli riassunti e monografie; le conclusioni generali si possono brevemente riassumere:

1° Il volume de' corpi gassosi è, secondo l'espressione di Wundt, una proprietà *colligativa.*

2° I volumi molecolari de' liquidi (serie organiche) sono delle proprietà *additive,* sottomesse all'influenza di proprietà *costitutive.*

3° Per i volumi molecolari de' solidi parrebbe anche trattarsi

di proprietà *additive* (ammesse, s' intende, de' coefficienti di contrazione), ma regnano grandi incertezze; regolarità spiccate si riscontrano solo tra le serie de' sali isomorfi di formola chimica o analoga o paragonabile,

Il problema che io riprendo, cioè di trovare una relazione generale tra la grandezza molecolare e la densità ne' corpi solidi e liquidi, è antico e, di fronte alle esagerate speranze o ai troppo rigidi scoraggiamenti cencepiti in questo campo di studii, potrebbe sembrare una pretesa il ritornarvi; tuttavia in questo momento, in cui le conoscenze sulle leggi che governano la materia allo stato gassoso o di soluzione diluita sono così avanzate, mi è parso di qualche utilità il ritentare la questione, partendo da un punto di vista molto semplice e servendomi in queste prime Note de' dati forniti dai diversi autori, salvo poi a trattare in avvenire sperimentalmente qualche quesito che si presenti.

Premetto intanto:

1° Che mi servirò del *volume molecolare* come d' un *semplice rapporto* tra peso molecolare e peso specifico, senza pregiudicare la questione che cosa esso rappresenti; sostituendo al peso molecolare quello equivalente, avremo il *volume equivalente.*

2° Non mi occuperò affatto del volume che può avere un elemento nelle sue combinazioni.

3° I lavori, di cui mi sono servito per queste e per le ricerche che verrò pubblicando, sono i seguenti:

Per la parte generale: W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Stöchiometrie-Leipzig, 1891.

Per i pesi specifici delle sostanze organiche: F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie Hamburg und Leipzig. 1893-1894.

Per i pesi specifici delle sostanze inorganiche: Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin, 1894.

Per i pesi specifici de' minerali: M. Websky, *Min. Studien-Erst. Theil. Die min. Species nach den für das spec. Gew. derselben angenommenen und gefundenen Werthen* etc. Breslau. 1868.

Per i volumi molecolari già calcolati dei corpi organici ed inorganici: i lavori di H. Schröder, di H. Kopp (Liebig's Ann.) e di R. Hermann (J. pr. Chem. vol. XIII, p. 28, 1876).

Fuori di questi ho sempre citato volta per volta le Memorie.

Più strettamente collegate con le mie sono le seguenti ricerche:

1° F. Ammermüllr ([1]) nel 1840 dimostrò che " i volumi *atomici* delle combinazioni, che contengono lo stesso elemento in rapporti differenti, sono molte volte tra loro uguali e stanno tra loro in rapporti razionali ", e lo Schröder più tardi che: " lo stesso corpo in composti diversi ha volumi specifici diversi, ma in rapporti razionali ". Queste leggi presentano delle eccezioni.

2° Hugo Schiff ([2]) nel 1858 dimostrò che, esaminando i volumi *equivalenti* di diversi clcruri, bromuri e joduri si riscontrano in ciascuna serie delle eguaglianze notevoli; fanno eccezione i sali di potassio, ammonio e mercurosi. Ma lo Schiff esaminò un numero molto limitato di corpi e non trasse dalla regolarità rilevata nessuna conclusione che interessi il problema in questione.

3° Il Mendelejeff ([3]), volendo dimostrare che i volumi molecolari de' cloruri non sono la somma de' volumi degli elementi, rileva che i volumi di $RCl^n = n. 27$, mentre il volume del Cl è $= 27$. Così per esempio vol. $TiCl^4 = 108 = 4 \times 27$.

Per trattare la questione che mi sono proposta è necessario l'esame accurato di un gran numero di composti, sopra tutto tenendone di mira l'andamento generale. Comincerò da' sali alogenati.

([1]) Pogg. **49**, 341; ib. **50**, 5-406.

([2]) Ann. der Chem. und Pharm., vol. CVIII, p. 21.

([3]) B. der Chem. Ges., IV, 931, 1871.

Cloruri	Volume molecolare	Volume equivalente	Bromuri	Volume molecolare	Volume equivalente	Joduri	Volume molecolare	Volume equivalente
Cl. . .	22,8(1)-27	22,8-27	Br	27,8 (1)	27,8	J	37,5 (1)	37,5
HCl . .	24,3-29	24,3-29	—	—	—	—	—	—
LiCl . .	20,87	20,87	LiBr	27-28,1	27-28,1	LiJ	38,5	38,5
BCl^3 . .	85,5-87,7	28,5-29,2	BBr^3	92,6	30,8	BJ^3	118,1	39,3
$=CCl^2$ . .	50,3-51,4	25,1-25,7	—	—	—	—	—	—
CCl^4 . .	94,5-97,4	23,6-24,3	CBr^4	97	24,2	CJ^4	122,6	30,6
$CHCl^3$.	78	26	—	—	—	—	—	—
NCl^3 . .	72,9 ?	24,3	—	=	—	—	—	—
NaCl . .	27,2-27,91	27,2-27,91	NaBr	34,1	34,1	NaJ	42,2	42,2
$MgCl^2$.	43,7	21,8	—	—	—	—	—	—
	—	—	$AlBr^3$	105,1	35	AlJ^3	151,3 ?	50,1
$-SiCl^3$ . .	85,1	28,3	—	—	—	—	—	—
$SiCl^4$ . .	114,3-111,6	27,9-28,5	$SiBr^4$	123,8	30,9	—	—	—
$SiHCl^3$.	82,1	2[illegible],3	$SiHBr^3$	107,6	35,8	$SiHJ^3$	121,9	40,6
PCl^3 . .	85,3; eb. 87,1-93,6	28,4; 29-31,6	PBr^3	92,6 a fus. 108,6	30,8-36,2	—	—	—
$CaCl^2$. .	50	25; $_{max}$=27,2	$CaBr^2$	62	31	—	—	—
$TiCl^4$. .	107,9	26,9	—	—	—	—	—	—
VCl^4 . .	103,4-105,1	25,8-26,2	—	—	—	—	—	—
$CrCl^2$. .	44,7	22,3	—	—	—	—	—	—

(1) Kopp. H., " Nelle combinazioni organiche ".

Cloruri	Volume molecolare	Volume equivalente	Bromuri	Volume molecolare	Volume equivalente	Joduri	Volume molecolare	Volume equivalente
$CrCl^3$ . .	67,1	22,3	—	—	—	—	—	—
$MnCl^2$.	50,8	25,4	—	—	—	—	—	—
$FeCl^2$ . .	50,2	25,1	—	—	—	—	—	—
$CoCl^2$ . .	44	22	—	—	—	—	—	—
$NiCl^2$ . .	50,5-50,8	25,2-25,4	—	—	—	—	—	—
Cu^2Cl^2 .	51,5	25,1	Cu^2Br^2	64	32	Cu^2J^2	86	43
$CuCl^2$.	50,6	25,3	—	—	—	—	—	—
$ZnCl^2$.	49,4	24,7	$ZnBr^2$	regolare 61,8	30,9	ZnJ^2	67,9	33,9
$GaCl^3$.	74,8	24,9	—	—	—	—	—	—
$GeCl^4$.	113,4	28,3	—	—	—	—	—	—
$AsCl^3$.	82,4-83,8	27,4-27,9	$AsBr^3$	86	28,9	AsJ^3	104,1	34,7
—	—	—	—	—	—	AsJ^5	180,1	36
$SrCl^2$ . .	50-51,7	25-25,8	$SrBr^2$	62-63,4	31-31,7	SrJ^2	77,2	38,6
$AgCl$ . .	25,7-26,6	25,7-26,6	$AgBr$	30-31	30-31	AgJ	41,8-40,3	41,8 40-3
$CdCl^2$.	50,4	25,2	$CdBr^2$	55,4-57,8	27,7-28,9	CdJ^2	61,2-64,8	30,6-32,4
—	—	—	$SnBr^2$	54,3	27,1	—	—	—
$SnCl^4$.	116,4	29,1	$SnBr^4$	131,8	32,9	SnJ^4	133,3	33,3
$SbCl^3$ . .	a fus. 84,6; sol. a 26° 73,9	28,2-24,6	$SbBr^3$	86,7-98,8	28,9-32,9	SbJ^3	esag. a 26°=103,3 mon. a 22°=105	34,4-35,7
$SbCl^5$ . .	a 20° = 126,8	25,3	—	—	—	—	—	—

Cloruri	Volume molecolare	Volume equivalente	Bromuri	Volume molecolare	Volume equivalento	Joduri	Volume molecolare	Volume equivalente
JCl^3	75	25	—	—	—	—	—	—
$BaCl^2$ . . .	51,4-54,0	25,7-26	$BaBr^2$	70,2	35,1	BaJ^2	79,5	39,7
$PtCl^2$ . . .	45,6	22,8	—	—	—	—	—	—
AuCl . . .	25	25	—	—	—	—	—	—
$HgCl^2$ . . .	49,9-50,2	24,9-25,1	$HgBr^2$	rombico 60,8	30,4	HgJ^2	r. 72,5 g. 74,9	36,2-37,4
$TlCl^3$. 3TlCl .	174,3	29	—	—	—	—	—	—
$PbCl^2$ . . .	47,7-51,33	23,8-25,6	$PbBr^2$	55,6	27,8	PbJ^2	74,6	37,3
$PbCl^4$ . . .	a 0° = 109,3 (1)	27,3	—	—	—	—	—	—
$BiCl^3$ . . .	69,4	23,1	$BiBr^3$	79,9	26,6	BiJ^3	101,2-104,2	33,7-34,7
K^2SnCl^6 . .	152	25,3	—	—	—	—	—	—
$(NH^4)^2SnCl^6$.	153	25,5	—	—	—	—	—	—
$(NH^4)^2PtCl^6$.	152	25,3	—	—	—	—	—	—
K^2PtCl^6 . .	146	24,3	—		—	—	—	—
$(NH^4)^2JrCl^6$.	154,7	2[illegible],7	—	—	—	—	—	—
—CCl^3 . . .	58,9	19,6	—	—	—	—	—	—
VCl^3. . . .	52,5	17,5	—	—	—	—	—	—

(1) Monat. f. chem. 14 B. VIII, Hef. 515.

Cloruri	Volume molecolare	Volume equivalente	Bromuri	Volume molecolare	Volume equivalente	Joduri	Volume molecolare	Volume equivalente
$CrCl^3$ . . .	57,5	19,1	—	—	—	—	—	—
$FeCl^3$ . . .	57,9	19,3	—	—	—	—	—	—
SCl	39,5	39,5	SBr	42,6	42,6	—	—	—
KCl	37,7-38,9	37,7-38,9	KBr	44	44	KJ	54	54
SeCl. . . .	39,4	39,4	SeBr	44,1	44,1	—	—	—
CsCl. . . .	42,17	42,17	CsBr	47,9	47,9	CsJ	57,25	57,25
HgCl . . .	33,1	33,1	HgBr	38,3	38,3	HgJ	42,4	42,4
TlCl. . . .	34,1	34,1	TlBr	37	37	TlJ	46,9	46,9
NH^4Cl . . .	35	35	NH^4Br	40,7-41,2	40,7-41,2	NH^4J	59,3	59,3
SCl^2. . . .	63,5	31,7	—	—	—	—	—	—
$(NH^4)^2PtCl^4$.	132	33	—	—	—	—	—	—
$(NH^4)^2ZnCl^4$.	137	34	—	—	—	—	—	—
K^2SnCl^4 . .	136,6	33	—	—	—	—	—	—
RbCl . . .	54,5	54,5	RbBr	59,3	59,3	RbJ	70,1	—
JCl	51,7	51,7	—	—	—	—	—	—

Per chi rifletta alle grandi incertezze che regnano intorno alla determinazione del peso specifico ed al fatto che non sappiamo a quali condizioni riferirci, perchè i risultati sieno paragonabili, le cifre su riferite non possono non rappresentare una rimarchevole regolarità e le eccezioni sono tali da avere di per se stesse già un notevole significato.

Circa $^3/_4$ de' volumi equivalenti de' cloruri oscillano intorno al numero medio 26, una proporzione maggiore per i bromuri intorno al n. 32 e per i joduri intorno al n. 38. L'ipotosi più semplice riguardo a ciascun gruppo esaminato è che in uguali volumi sieno contenuti egual numero di equivalenti. Scegliendo per esempio i cloruri la costante 26, avremo :

(1) $\frac{\text{Peso equivalente}}{\text{densità}} = \text{costante } 26$, donde naturalmente (2) $26 \times d = \text{peso eq.}$

E quando si pensi alle relazioni semplici tra peso equivalente e peso molecolare, l'analogia e l'ipotesi fatta da Avogadro e da Ampère per i gas è evidente.

Per i liquidi e più per i gas è necessario porsi in condizioni paragonabili di temperatura e di pressione; per i solidi tale condizione diventa di minore entità, data la piccola loro dilatazione tra limiti di temperatura anche abbastanza lontani, quindi è che in essi le regolarità de' volumi vengono più facilmente costatate. Quel che interessa rilevare è che, (come vedremo in seguito), per ogni gruppo conviene ammettere differenti costanti; ma ciò, se turba la semplicità della legge, non ne muta la natura nè ne altera il significato. Quel che dobbiamo rimarcare è l'andamento generale e le specie delle eccezioni che si presentano.

Anche avendo dei volumi equivalenti vicini alle costanti suaccennate, se ne allontanano in più i cloruri, bromuri, ecc. de' metalloidi; se ne allontanano grandemente i cloruri, bromuri ecc. di metalli e metalloidi che funzionano o quando funzionano da monovalenti (S,K,NH^4 ecc.) per es. vol. eq. di JCl^3=25, di JCl=51,7; di $HgCl^2$=25,1, di HgCl=33,1; di $TlCl^3.3TlCl$=29, di TlCl=34,1; di $(NH^4)^3PtCl^6$ = 25,3, di $(NH^4)^2PtCl^4$ = 34 ecc. Invece i cloruri, bromuri ecc. dei metalli della serie magnesiaca presentano le mag-

giori regolarità. Tutti questi fatti li vedremo ripetersi per i gruppi dei composti ossigenati. Inoltre come i sali della medesima costituzione chimica hanno presso a poco lo stesso abbassamento molecolare (D. Coppet), così il volume molecolare più vicino è dato dai sali isomorfi e di analoga costituzione chimica. Già Avogadro [1] aveva dimostrato che il volume molecolare diventa sempre più considerevole a misura che i corpi sono più elettropositivi. Il fatto che i volumi molecolari degli ossidi del cadmio, rame, mercurio, piombo, zinco, cobalto, manganese, nichelio, piombo ecc., sorpassano della medesima quantità i volumi degli elementi corrispondenti [2] non si verifica più per gli ossidi di bario, calcio, mercurio, potassio, sodio, stronzio. Tutto concorre a dimostrare che fra i centri molecolari di questi sali ci sieno distanze maggiori delle normali.

Una seconda eccezione viene presentata dal gruppo de' cloruri C^2Cl^6, Fe^2Cl^6, Cr^2Cl^6, che hanno un volume equivalente più piccolo del normale.

Finalmente le differenze regolari tra cloruri, bromuri e joduri dello stesso elemento e della stessa forma di combinazione rientrano nella legge di *parallelosterismo* di H. Schröder. Le relazioni tra queste serie e quelle organiche saranno oggetto di un' altra Nota come pure lo saranno le analoghe ricerche sui composti ossigenati.

Dovrei prima di terminare questo lavoro accennare ai fluoruri, ma solo per pochi fu determinato il peso specifico e le conoscenze sono molto limitate. Essi presentano spesso un volume equivalente circa uguale alla metà di quello de' corrispondenti cloruri (già Hermann stabiliva il volume del fluoro = 12,5 e del cloro = 25) e lo stesso loro andamento.

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 24, 330.

(2) H. Schröder poi H. Kopp, Ann. de Chim. et de Phys. 3a serie, t. IV, p. 462.

Per esempio :

	Volume molecolare	Volume equivalente		Volume molecolare	Valore equivalente
$BaSiFl^6$ . .	65,2	10,8	$NaFl$.	15,1	15,1
Na^2SiFl^6 . .	70,1	11,6	$PbFl^2$.	29,6	14.8
$CaSiFl^6$ . .	68,3	11,3	$BaFl^2$.	36,2	18,1
$KBFl^4$. . .	49,6	12,4	$SrFl^2$.	29,5	14,7
K^2SiFl^6 . .	82,5	13,7	$NiFl^2$.	33	16,5
$CdFl^2$ . . .	25,02	12,5	$AsFl^3$.	48,2-49,5	16-16,5
$CeFl^4CeFl^3$.	87,9	12,5	$BiFl^3$.	49,8	16,6
$CaFl^2$ . . .	24,5	12,2			
$MgFl^2$. . .	26,2	13,1	HFl .	20	20
$AlFl^33NaFl$.	70,23	11,37 (criolite)	KFl .	23	23
$2AlFl^33NaFl$	91,23	10,47 (chiolite)	$AgFl$.	38 ?	38
$2NaFlAlFl^3$.	54,8	10,9 (nifolite)	$HKFl^2$.	48	23,5
K^2ZrFl^6 . .	78,7	13,1	Cs^2SiFl^6	120,8	20,1
$LiFl$ . . .	9,9-10	9,9-10			
BFl^3 . . .	26	9,6			
$AlFl^3$ . . .	27	9			

La semplicità delle relazioni fin qui accennate e di quelle che spero di pubblicare ancora, starebbero ad indicare come la disposizione molecolare ne' solidi e ne' liquidi non sia *forse* un fenomeno così complesso (come per lo più si crede) almeno per determinate classi di corpi.

Sopra un nuovo alcool della lanolina;

nota di G. MARCHETTI.

(Giunta il 7 gennaro 1895).

H. Buisine [1] nel 1886 separò e descrisse gli acidi contenuti nelle acque di lavaggio della lana delle pecore e il dottor De-Sanctis [2] l'anno scorso quelli contenuti nell'untume della lana stessa depurato, che si adopera in terapia sotto il nome di *lanolina.*

La parte basica di questo composto farmaceutico, ossia quelle sostanze che si comportano come basi rispetto agli acidi in esso rinvenuti, non fu completamente studiata finora. Hartmann [3] per il primo ottenne, trattando con potassa l' untume della lana, una sostanza basica che dava le reazioni della colesterina; mentre non riuscì a constatare tracce di glicerina. Schultz [4] nel 1870 dimostrò che la sostanza ottenuta da Hartmann era propriamente colesterina e di più riuscì ad isolare un isomero di questa, la isocolesterina. A ciò egli fondeva con anidride benzoica tutti gli alcooli contenuti nell'untume, e trattando poscia con alcool caldo estraeva i composti benzoilici della colesterina ed isocolesterina, mentre gli rimaneva indietro un residuo oleoso, da cui per mezzo della potassa otteneva un corpo che differiva dai due suddetti per fondere molto più basso e per contenere rispetto all'ossigeno della quantità di carbonio inferiore. Schultz non vi potè separare nessun composto definito, e per ciò ritenne che questo residuo fosse costituito da un miscuglio di alcooli. Più tardi Buisine [5] riscontrò nell'untume greggio l'alcool cerilico, che egli crede vi si trovi sotto forma di cerotato di cerile, mentre che il Lewcowitz [6] ritiene che vi si trovi allo stato libero, poichè trova un alcool di basso punto di fusione nel grasso, greggio, appunto libero e crede che si tratti

(1) Compt. Rend., t. **103**, 66.

(2) Rend. Acc. Lincei vol. II, p. 310.

(3) F. Hartmann, " Ueber den Fettschweiss der Schafwolle „ Inaug.-Diss. Göttingen 1864.

(4) Zeitsch. f. Chem., 1870, p. 453. Berichte 1872, p. 1075; id. 1873, p. 251; id. 1874, p. 570.

(5) Bull. Soc. chim., 84. **42**, p. 201.

(6) Monit. Scien., 1893, p. 227.

di alcool cerilico. Anche questi ultimi ammettono che nell'untume si debbano trovare altri alcooli, la cui separazione presenta molte difficoltà

Come si vede, tutti quanti sono partiti per tali ricerche dall'untume della lana greggio. Ho creduto che si potesse riuscire a migliori risultati, partendo dalla lanolina già depurata, tal quale si adopera in farmacia; e quindi, mentre il dottor Desanctis in questo Laboratorio imprendeva a fare la separazione degli acidi in essa contenuti, io ne studiava la parte basica. Ho potuto così separare dalla lanolina l' alcool cerilico allo stato di chimica purezza; e nello stesso tempo uu nuovo alcool di cui la formola bruta è $C^{12}H^{24}O$ e che per la sua provenienza chiamerò *lanolinico*. Quest' alcool, di cui ho potuto caratterizzare la funzione per mezzo del derivato benzoilico, non ha numero di jodio, benchè dovesse sembrare il contrario, avuto riguardo alla quantità di idrogeno rispetto al carbonio. Ciò farebbe supporre che piuttosto che avere un doppio legame, esso sia, come si ritiene per la colesterina, un composto a catena chiusa. E invero per altre ragioni che vedremo in seguito, egli è un corpo, che pel suo comportamento chimico, credo si possa riavvicinare appunto alla colesterina.

La lanolina Liobreich, che vien messa in commercio preparata dai dottori Jaffe e Darmstädter e che ho adoperata per le mie ricerche, è leggerissimamente colorata in giallo nell' interno della massa, molto più intensamente alla superficie, ove ha subito il contatto dell'aria atmosferica: fonde verso i 40^0 e contiene, secondo le diverse preparazioni, dall'1 $^1/_2$ al 10 $^0/_0$ di acqua emulsionata. Per la saponificazione di essa ho usato il metodo di A. Kossel e H. Obermüller [1], che consiste nel trattare i grassi con etilato sodico. A tal fine si disciolgono 30 gr. di sodio metallico in un litro di alcool assoluto, si riscalda a bagno maria e quindi vi si versano gr. 300 di lanolina già fusa. La lanolina si discioglie completamente, mentre che il liquido va assumendo una colorazione marrone-scura. Seguitando a riscaldare a b. m. ed agitando, quasi subito incominciano a depositarsi i saponi sodici, che sono insolubili nell'alcool, finchè il tutto si rappiglia in una massa gelatinosa. Si lascia a ricadere ancora per 5 o 6 ore, quindi si distilla la maggior quantità di alcool possibile, si ripiglia con acqua e si agita con etere.

(1) Zeitsch. f. phys. Chemie, **14**, p. 599.

In tal modo una buona quantità di saponi si disciolgono nell'acqua, e la colesterina, l'isocolesterina ecc. vengono sciolti dall' etere. A tal punto l' operazione diventa lunga e difficile, perchè l' acqua e l' etere si emulsionano così intimamente, che la loro separazione avviene lentissima e non è completa, anche se si lascia a sè per lunghissimo tempo. Cosicchè bisogna limitarsi a togliere quel poco di acqua ed etere che si chiarificano, e aggiungere ogni volta nuova acqua e nuovo etere. A mano a mano che si procede, la separazione avviene sempre più facilmente, e allora la parte rimasta indisciolta si dispone a formare uno strato sospeso tra i due liquidi. In questo strato si distinguono nettamente due parti : una sottostante di colore oscuro costituita dai sapoui poco solubili nell'acqua, la soprastante bianca costituita dall'alcool lanolinico. Per separare questo dal resto dei saponi, si decanta l'acqua e l' etere e si raccoglie il tutto sopra un filtro. Si torna a porre nell'estrattore la parte solida, si tratta con acido solforico diluito per scomporre i saponi e si agita di nuovo con etere. Gli acidi grassi liberi si disciolgono tutti nell'etere, e l'alcool lanolinico rimane sospeso tra i due liquidi. Si separa poi per filtrazione.

L'alcool cerilico passa colla colesterina ed isocolesterina, quando si tratta la prima volta con etere. Si separa per mezzo di cristallizzazioni frazionate dall' alcool, raccogliendo la porzione più solubile e successivo trattamento con carbone animale, che trattiene quel poco di sostanza bruna, che si forma quando si tratta con etilato sodico. Si ottiene così un corpo che non dà più le reazioni della colesterina e dell'isocolesterina. Il punto di fusione di esso è assai basso, e ciò potrebbe essere dovuto a piccola quantità di alcooli inferiori contenutevi, ma esso è in massima parte costituito dall'alcool cerilico; e infatti basta cristallizzare due o tre volte dal cloroformio, per averlo allo stato di perfetta purezza. Allora si presenta perfettamente bianco e sotto forma di piccoli prismi riuniti. Seccato nel vuoto sull' acido solforico, si ebbe all' analisi il seguente risultato :

Da gr. 0,2115 di sostanza si ebbero gr. 0,6352 di CO^2 e gr. 0,2713 di H^2O.

Quindi in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{2} H^{36}O$
C=	81,93	81,82
H=	14,27	14,14

Il suo punto di fusione 78-79° e così il suo comportamento riguardo ai solventi e le altre proprietà fisiche, concordano perfettamente con quelle descritte per l'alcool cerilico.

Dal cloroformio da cui era cristallizzato l'alcool cerilico, non ho potuto separare che poca quantità di una sostanza cerosa. Forse operando su maggior quantità di sostanze si potevano avere risultati migliori, ma ho creduto meglio tener dietro all'alcool lanolinico, e per averlo più speditamente ho modificato il processo in modo da evitare il lungo lavoro dell'estrazione eterea dei saponi, trascurando di separare gli acidi della parte basica. Infatti se dopo la saponificazione, distillato l'alcool, si tratta addirittura con acido solforico diluito e si estrae con etere, questo porta in soluzione tutti gli acidi e gli alcooli insieme, mentre che l'alcool lanolinico resta indisciolto. In tal caso la estrazione eterea è resa molto più agevole, trattandosi di un liquido acido. Però una parte dell'alcool lanolinico passa in soluzione, essendo un poco solubile nella soluzione eterea dei corpi che l'accompagnano. Tuttavia è sempre in piccola quantità che si trova nella lanolina. Da 5 chilogrammi di questa, saponificata col metodo suddetto, si ottengono soltanto circa 50 gr. d'alcool cristallizzato una sola volta dall'alcool etilico, in cui è pochissimo solubile a freddo. Per averlo poi perfettamento puro, bisogna ricristallizzarlo dall'alcool a 93° e quindi molte volte dal cloroformio, fino ad averlo completamente scolorato.

Alcool lanolinico.

L'alcool lanolinico si presenta cristallizzato dal cloroformio sotto forma di polvere bianca, inodora. Lasciato per molto tempo in soluzione diluita nel cloroformio, si depone prendendo l'aspetto di concrezioni sferoidali. Osservato al microscopio non presenta struttura cristallina.

Disseccato prima nel vuoto sull'acido solforico, poi riscaldato a 100° fino a peso costante, fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,2094 di sostanza si ebbero gr. 0,5991 di CO^2 e gr. 0,2453 di H^2O.

II. Da gr. 0,1452 di sostanza si ebbero gr. 0,4160 di CO^2 e gr. 0,1718 di H^2O.

III. Da gr. 0,1825 di sostanza si ebbero gr. 0,5228 di CO^2 e gr. 0,2173 di H^2O.

Da cui calcolando per 100 parti :

	trovato			calcolato per $C^{12}H^{24}O$
	I.	II.	III.	
C=	78,02	78,13	78,13	78,26
H=	13,01	13,14	13,24	13,06

L'alcool lanoliuico è solubile a caldo nell' alcool, nella benzina e nel cloroformio, poco solubile a freddo , è insolubile nell' etere. Fonde tra 102-104°.

Non dà alcuna delle reazioni della colesterina ed isocolesterina, e non ha numero di jodio. È insolubile nella potassa. Trattato con etilato sodico a caldo in parte si combina col sodio ed il composto che ne risulta è insolubile nell'acqua. Trattando con acidi si riottiene l'alcool inalterato. È solubile a caldo tanto nell'acido acetico come nell'anidride acetica e da questi si ridepone a freddo, senza contrarvi combinazione e quasi completamente.

Ho tentato di determinarne la grandezza molecolare col metodo ebulliometrico di Beckmann, ma l'alcool lanolinico non innalza per nulla la temperatura del cloroformio in cui faceva l' esperienza. Non si può neppure adottare il metodo della determinazione del punto di congelamento delle soluzioni , appunto per la sua poca solubilità a freddo in tutti i solventi.

Riscaldato con acido bromidrico e con pentacloruro di fosforo, non ha dati buoni risultati, perchè gli acidi alogenati lo resinificano in gran parte.

Composto benzoilico. — Si riscalda l'alcool con un eccesso di anidride benzoica a 200° circa per 2 ore in tubo chiuso. Si ottiene così una massa uniforme, bruna, che si lava prima con acqua per asportare l'acido benzoico e l' anidride rimasta inalterata. Disciogliendo poi in alcool e precipitando con etere , si ottiene l' etere benzoilico sotto forma di fiocchi bianchi che si separano per filtrazione.

Disseccato a 100° fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati :

Da gr. 0,1731 di composto si ebbero gr. 0,5064 di CO^2 e gr. 0,163 di H^2O.

Quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{23}OC^{6}H^{5}CO$
C=	79,77	79,16
H=	10,52	9,72

Tal composto si presenta sotto forma di una massa bianca, cerosa, solubile in alcool, insolubile in etere. Fonde tra 65 e 66°.

Lasciato a sè per qualche tempo, subisce per l' azione dell'aria una scomposizione, diventa più untuoso e imbrunisce.

Trattato con etilato sodico a caldo si scompone, dando nuovamente acido benzoico e l'alcool primitivo.

Questo derivato benzoilico si può ottenere naturalmente anche trattando l' alcool con cloruro di benzoile, ma in tal caso, come si accennava sopra, si ha una profonda resinificazione dovuta all'acido cloridrico che si svolge nella reazione, cosicchè il reddito è quasi nullo.

Acido lanolinico.

L'alcool lanolinico non viene quasi per nulla attaccato dal permanganato di potassio in soluzione alcalina. Invece si ossida molto facilmente con acido cromico.

Grammi 5 di alcool furono posti in apparecchio a ricadere con gr. 200 di acido acetico glaciale e quindi vi si aggiunsero gr. 10 di acido cromico a piccole porzioni ed agitando continuamente. L' ossidazione incomincia di già a freddo e si completa facendo bollire per circa due ore. Distillato l'acido acetico a bagno maria nel vuoto, si ripiglia il tutto con acqua e si filtra. Sul filtro rimane la parte inalterata e il sale cromico dell' acido lanolinico. Per scomporre il sale si fa bollire con carbonato sodico; in tal modo passa in soluzione il sale sodico dell' acido. Si filtra nuovamente e si acidifica con acido solforico diluito. Si ottiene un precipitato fioccoso, bianco, che raccolto su filtro, si purifica disciogliendolo di nuovo in soda e riprecipitandolo. Infine se ne fa una soluzione nel benzolo e si precipita con etere di petrolio.

Disseccato il prodotto nel vuoto sull' acido solforico e quindi

riscaldato a 100°, fu sottoposto all' analisi e si ebbero i seguenti risultati :

I. Da gr. 0,1291 di sostanza si ebbero gr. 0,3185 di CO^2 e gr. 0,1222 di H^2O.

II. Da gr. 0,1296 di sostanza si ebbero gr. 0,3006 di CO^2 e gr. 0,1224 di H^2O.

Da cui si calcola in 100 parti :

	trovato		calcolato per $C^{12}H^{22}O^3$
	I.	II.	
C=	67,29	67,47	67,29
H=	10,45	10,47	10,28

L' acido lanolinico si presenta sotto forma di una polvere cristallina, bianca. È insolubile nell' acqua e negli eteri di petrolio, solubile in alcool, etere, cloroformio e benzina. Fonde tra 75 e 77°. È solubile nei carbonati alcalini. È anche disciolto dall' ammoniaca, ma basta scaldare leggermente o anche lasciare a sè per qualche tempo, perchè man mano che l' ammoniaca si allontana, riprecipiti l'acido. Esso, come l'alcool lanolinico da cui deriva non ha numero di jodio.

Sale di bario. — Si prende una quantità di acido pesata esattamente, vi si aggiunge un poco d' acqua e si tratta con una soluzione normale di soda; quando di questa si è aggiunta la quantità calcolata, l'acido è completamente disciolto. Trattando poi il liquido con leggero eccesso di cloruro di bario, si ottiene un precipitato bianco, che bisogna filtrare immediatamente alla pompa e lavare, perchè non si abbia assorbimento di anidride carbonica.

Così preparato e disseccato nel vuoto, il sale di bario sembra che contenga una molecola d'acqua di cristallizzazione [1], che perde riscaldato a 150°. Infatti :

Da gr. 0,1495 di sale si ebbe una perdita di gr. 0,0047; da cui:

	trovato	calcolato per $(C^{12}H^{21}O^3)^2Ba$, H^2O
H^2O=	3,15	3,09

[1] Avendo poca quantità di sostanza, non ho potuto controllare la determinazione.

Il sale disseccato a 150° fino a peso costante fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati:

Da gr. 0,1606 di sale si ebbero gr. 0,2861 di CO^2, gr. 0,1095 di H^2O e gr. 0,0575 di carbonato di bario.

Da cui si calcola in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C^{12}H^{21}O^3)^2Ba$
C =	50,78	51,15
H =	7,57	7,45
Ba =	24,82	24,33

Questo sale si presenta sotto forma di polvere bianca, pesante, insolubile completamente nell' acqua. Riscaldato non si fonde, ma si decompone.

Mi sembra adunque che sia in tal modo ben caratterizzata la funzione alcoolica per mezzo del derivato benzoilico del nuovo corpo che si riscontra nella lanolina. Da parte sua il prodotto dell'ossidazione sta ad avvalorare quello che diceva in principio, che l'alcool lanolinico abbia un poco della natura della colesterina. Infatti esso con acido cromico fissa due atomi di ossigeno, appunto come fa la colesterina ossidata con permanganato di potassio, la quale si trasforma nella triossicolesterina. Questa è solubile nella potassa ed insolubile nell' ammoniaca. L' acido lanolinico oltre che nella potassa è solubile anche nell'ammoniaca: ma come abbiamo veduto il sale ammonico si decompone anche se si lasci a sè per qualche tempo.

Roma. Istituto Chimico farmaceutico della R. Università.

Sull' esistenza della Coniina nel Sambucus nigra;

nota di G. DE SANCTIS.

(*Giunta il 7 gennaro 1895*).

Il fatto, già da molti [1] esperimentato, che il decotto dei fusti e delle foglie del *Sambucus nigra* ha un'azione elettiva sul sistema

[1] Sydenham, Boerhaave, Borgetti ecc.

nervoso e sul tubo intestinale, mi è stato sprone ad intraprendere lo studio di questa pianta conosciuta fin dai tempi più remoti.

Seguendo il consiglio e le norme del prof. Errera ([1]) ho incominciato a fare la ricerca del principio attivo del sambuco a mezzo del microscopio. Ho trovato infatti che alcune cellule che accompagnano i fasci fibro-vascolari danno, quando vengano trattate con una soluzione di joduro di potassio jodurato, un precipitato marrone assai caratteristico, il quale non scompare con l'ulteriore trattamento dell'acido cloridrico, a differenza del precipitato che si ottiene col medesimo reattivo nei canali tanniniferi del sambuco.

Sicuro ormai dell'esistenza di un alcaloide, mi sono proposto di isolarlo servendomi dei mezzi che verrò qui sotto esponendo.

Ho raccolto da me stesso una gran quantità di fusti e foglie di sambuco e ne ho fatto un decotto acido per acido solforico. Dopo un riscaldamento blando, prolungato per parecchie ore, ho colato l liquido a cui ho aggiunto dell'acetato neutro di piombo. Si ottiene così un abbondantissimo precipitato risultante da composti piombici delle sostanze tanniche e di una parte delle materie estrattive. Si filtra, ed il liquido filtrato si precipita con acetato basico di piombo, avendo cura di aggiungere con molta precauzione il reattivo, perchè un eccesso può disciogliere il precipitato formatosi.

Il liquido da cui sono stati eliminati i composti piombici, viene dapprima evaporato il più che sia possibile, poscia vi si aggiunge acido solforico fino a completa precipitazione dell'eccesso di acetato di piombo e da ultimo, dopo filtrazione, si tratta con lo joduro doppio di bismuto e potassio. Si ottiene in questa operazione un abbondante precipitato di colore rosso minio, assai caratteristico, di jodobismutato della base esistente nel *Sambucus nigra*. Ho raccolto e lavato con cura il sale doppio, e, sospesolo nell'acqua, l'ho decomposto mediante l'acido solfidrico: da una parte m'è precipitato il solfuro di bismuto e dall'altra ho ottenuto in soluzione lo jodidrato dell'alcaloide. Questo sale cristallizza in grossi cristalli nel vuoto secco, ma è poco maneggevole a causa della sua estrema deliquescenza. Esso tramanda un odore assai pungente e nauseante,

([1]) "Sur la distinction microchimique des alcaloïdes et des matières protéiques ". par L. Errera.

odore che incomincia ad avvertirsi allorquando si concentrano i liquidi per la precipitazione col reattivo di Dragendorff.

La soluzione dello jodidrato dell'alcaloide, che col riscaldamento diviene rosa e poi in seguito verdastra, quando venga trattata con ossido idrato di argento, lascia in libertà la base, mentre si precipita lo joduro di argento.

La base che ho estratto dal sambuco è un liquido incoloro, quando sia di recente preparato, oleoso, più leggero dell'acqua, dotato di un odore penentrante e disgustoso; odore che ricorda quello degli escrementi dei topi. Emette dei vapori alla temperatura ordinaria : è molto alterabile e si colora presto in bruno passando per tinte intermedie assai belle e molto variate. Si scioglie un po' nell' acqua a cui comunica l' odore suo caratteristico : si scioglie nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio.

Una volta avuto per lo mani l' alcaloide libero, ho cercato di prepararne qualche sale, benchè la quantità della base fosse sì piccola da non permettere una ricerca molto estesa.

Il cloridrato cristallizza in grosse lamine incolore ed è oltremodo deliquescente. Lasciato all'azione della luce si colora in rosso brunastro.

Il solfato, l' acetato sono incristallizzabili a motivo della loro massima deliquescenza.

Il cloroaurato è una polvere gialla cristallina, che si ottiene a stento trattando il cloridrato della base con cloruro d' oro. Se si riscalda la soluzione del cloroaurato, si deposita sul fondo e sulle pareti del recipiente un velo di oro metallico assai bello e assai splendente, mentre si avverte marcatissimo l'odore dell' alcaloide. L'incertezza di ottenere puro questo sale mi fece abbandonare l'idea di potermene servire per le mie determinazioni.

Il cloroplatinato cristallizza in prismi quadrangolari; è un po' solubile a freddo nell'acqua, nell'alcool, nell'etere; ma è solubilissimo nell'alcool bollente. A 100° si decompone come il cloroaurato, però in modo molto meno sensibile.

Tutte le soluzioni dei sali che ho potuto preparare precipitano, anche se diluitissime, con i reattivi generali degli alcaloidi: però lo joduro doppio di bismuto e potassio è, secondo il mio parere, il reattivo più caratteristico e, ciò che più monta, il più maneggevole: le acque che tramandino appena un leggero odore della

base danno un precipitato apprezzabile o tutt' al più un arrossamento allorchè vengano trattate con il reattivo di Dragendorff.

Per poter determinare la formula di questo alcaloide ho potuto soltanto analizzare il cloroplatinato, stantechè è questo, come avanti ho accennato, l' unico sale ben cristallizzato e puro che fino ad ora abbia potuto ottenere:

Gr. 0,1759 di sostanza diedero di anidride carbonica gr. 0,1871, di acqua gr. 0,0854.

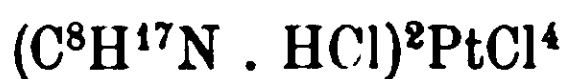
Gr. 0,1922 di sostanza diedero di azoto a 0° e a 760 mm. cc. 4,63.

Gr. 0,1351 di sostanza diedero di cloro gr. 0,0433.

Gr. 0,2807 di sostanza diedero di platino gr. 0,0822.

Da cui calcolando per cento si ha:

C	29,00
H	5,39
Az	4,41
Cl	32,05
Pt	29,28

e per

$(C^8H^{17}N \cdot HCl)^2PtCl^4$

C	28,94
H	5,42
Az	4,22
Cl	32,10
Pt	29,30

Dalle analisi suddette risulta che il cloroplatinato della base ha per formula $(C^8H^{17}N \cdot HCl)^2PtCl^4$.

Ora da tutto il complesso delle reazioni, dall'odore caratteristico della base libera, e, ciò che più monta dall'analisi del cloroplatinato, si può senza fallo argomentare che l' alcaloide estratto dal sambuco è niente altro che la conicina. Ho determinato anche lo jodio nello jodidrato dell'alcaloide e pure tale analisi comprova la mia asserzione, infatti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{17}N \cdot HJ$
J	49,52	49,80

Non contento di tali risultati, ho voluto erperimentare se l'azione

fisiologica del mio alcaloide fosse identica a quella della vera coniina che si estrae dal *conium maculatum*. E qui debbo ringraziare il dottor Dutto del Laboratorio di Fisiologia dell' Università di Roma, il quale iniettando del cloridrato della base nelle rane, venne nella convinzione che si trattasse di un veleno curarizzante, come è appunto la coniina del *conium maculatum*. Ma nasce ora spontanea una domanda : Questa base estratta dal sambuco è una α-propilpiperidina come la coniina ovvero una sua isomera?

I sali che ho potuto preparare e studiare sono identici a quelli che ho ottenuto lavorando su vera coniina. La mia base dà un composto ramico di color azzurro, come fa appunto l' alcaloide della cicuta. Ho cercato anche di preparare un jodocadmiato, sale che servì a Ladenburg per iscoprire se la coniina estratta dal vegetale era identica a quella sintetica; ma per quanto mi sia affaticato, non sono riuscito ad ottenere un composto cristallino.

Dopo quanto ho detto mi piace far notare che son partito da un quintale di foglie e fusti secchi di sambuco, e che ho ottenuto da questa massa di vegetale appena gr. 3,5 di cloridrato della base. Esperienze sull'uso dell' estratto idroalcoolico di sambuco si stanno eseguendo ora nell'Istituto di Clinica medica della R. Università di Roma, applicandolo in casi di affezioni nervose, e completate le ricerche verranno pubblicate.

La coniina, che fino ad ora non s' era riscontrata che in una ombrellifera, vale a dire nel *conium maculatum*, compare ora nella famiglia delle caprifogliacee e propriamente nel *Sambucus nigra*.

Roma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

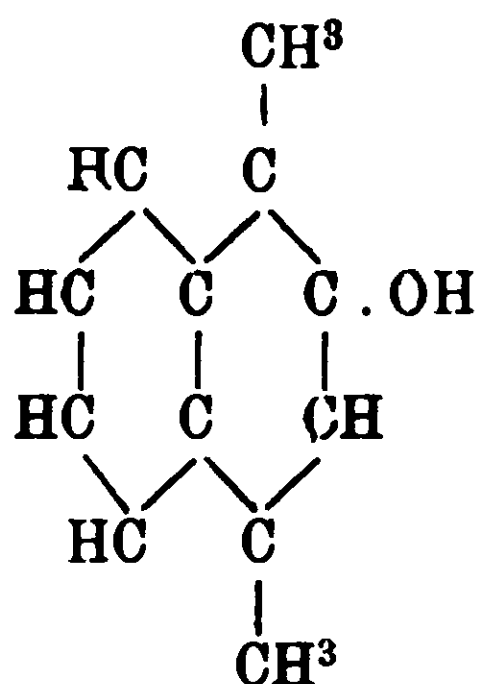
Studio del dimetilnaftol;

nota preliminare di S. CANNIZZARO e A. ANDREOCCI.

(*Giunta il 10 gennaro 1895*).

Affine di togliere qualsiasi dubbio sulla costituzione della santonina e dei suoi numerosi derivati abbiamo creduto importante

anzitutto di stabilire direttamente sopra solide basi sperimentali la formula del dimetilnaftol prodotto costante della scomposizione degli acidi santonosi ([1]) al quale è stata attribuita la formola

```
              CH3
              |
        HC    C
       /  \  /  \
    HC     C     C.OH
    |      |     |
    HC     C     CH
       \  /  \  /
        HC    C
              |
              CH3
```

come quella che si giudicò meglio corrispondente ai risultati delle ricerche sinora compite ([2]).

Abbiamo perciò ripreso l' esame di quel prodotto d' ossidazione

([1]) S. Cannizzaro e G. Carnelutti, Gazz. chim. ital. voi. XII, pag. 406 e A. Andreocci, Gazz. chim. ital. voi. XXIII, II, pag. 481 e 492.

([2]) S. Cannizzaro e F. Sestini, " Ricerche sulla santonina. Acido santonico „. Gazz. chim. ital. vol. III, pag. 241.

S. Cannizzato e G. Carnelutti, " " Su due acidi isomeri santonoso ed isosantonoso „. Gazz. chim. ital. vol. XII, pag. 393.

S. Cannizzaro, " Sui prodotti di scomposizione dell'acido santonoso ed isosantonoso „. Gazz. chim. ital. vol: XIII, pag. 385.

P. Gucci, " Ricerche sulla santoninossima e suoi derivati „. Gazz. chim. ital. voi. XIX pag. 367.

G. Grassi-Cristaldi, " Sul santoninfenilidrazone, iposantonina ed isoiposantonina „. Gazz. chim. ital. voi. XIX, pag. 382.

P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, " Sopra alcuni derivati dolla santonina „. Gazz. chim ital. voi. XXII, I, pag. 1.

L. Francesconi, " Ricerche suil' acido santonico „. Gazz. chim. ital. voi. XXII, I, pag. 181.

S. Cannizzaro e P. Gucci, " Sopra alcuni derivati dail' acido fotosantonico „. Rendiconti R. Accademia dei Lincei 2° sem. 1892, pag. 149 e Gazz. chim. ital. voi. XXIII, I, pag. 286.

G. Grassi-Cristaldi, " Su alcuni prodotti di riduzione della santonina; santonone ed isosantonone „ Gazz. chim. ital. voi. XXII, II, pag. 128.

A. Andreocci, " Sullà riduzione della santonina „. Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei 1893, 1° sem.

A. Andreocci, " Sopra due nuovi isomeri della santonina e due nuovi isomeri dell'acido santonoso „. Gazz. chim. ital. voi. XXIII, II, 467.

che uno di noi (Cannizzaro) ottenne col Carnelutti [1] per l'azione dell'acido cromico sul dimetilnaftol in soluzione acetica.

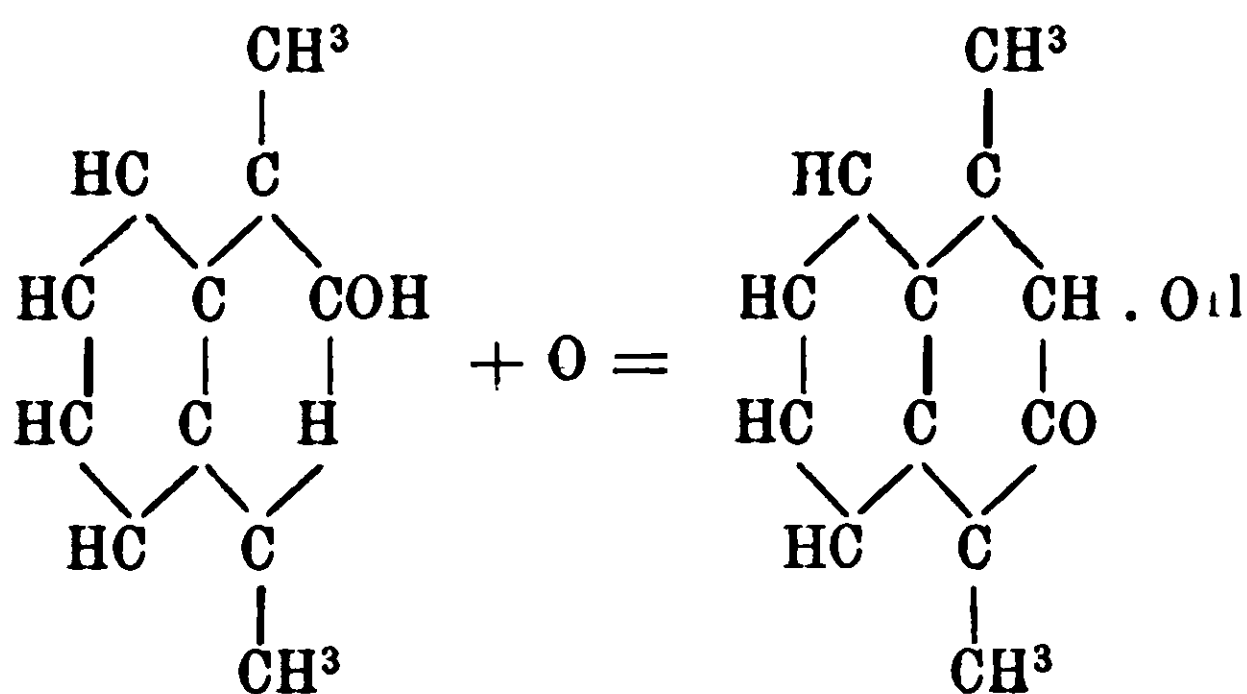
L'abbiamo ottenuto senza colore cristallizzato nel sistema triclino fusibile fra 104° e 104°,5 come è stato descritto da Cannizzaro e Carnelutti, volatile senza decomposizione verso 200° a pressione ridotta.

Abbiamo anche confermato che questa sostanza ha la composizione $C^{12}H^{12}O^{2}$, che non è nè un chinone, nè un naftol, ed infine che per l'azione dell'acido jodidrico o del cloruro stannoso ridà agevolmente e quantitativamente il dimetilnaftol da cui provenne; per cui abbiamo ad essa conservato il nome di ossidimetilnaftol.

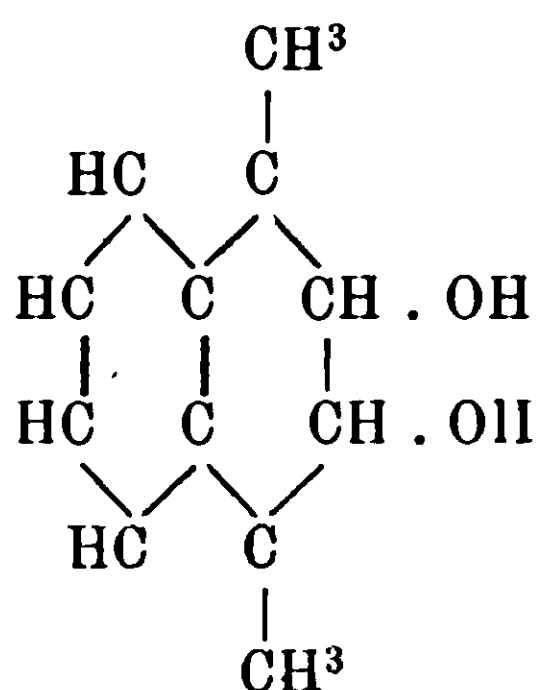
Ne abbiamo preparata la monoossima ben cristallizzata fusibile a 175° e il monoidrazone cristallizzato in lunghi aghi setacei di color rosso, fusibile fra 83 e 84°.

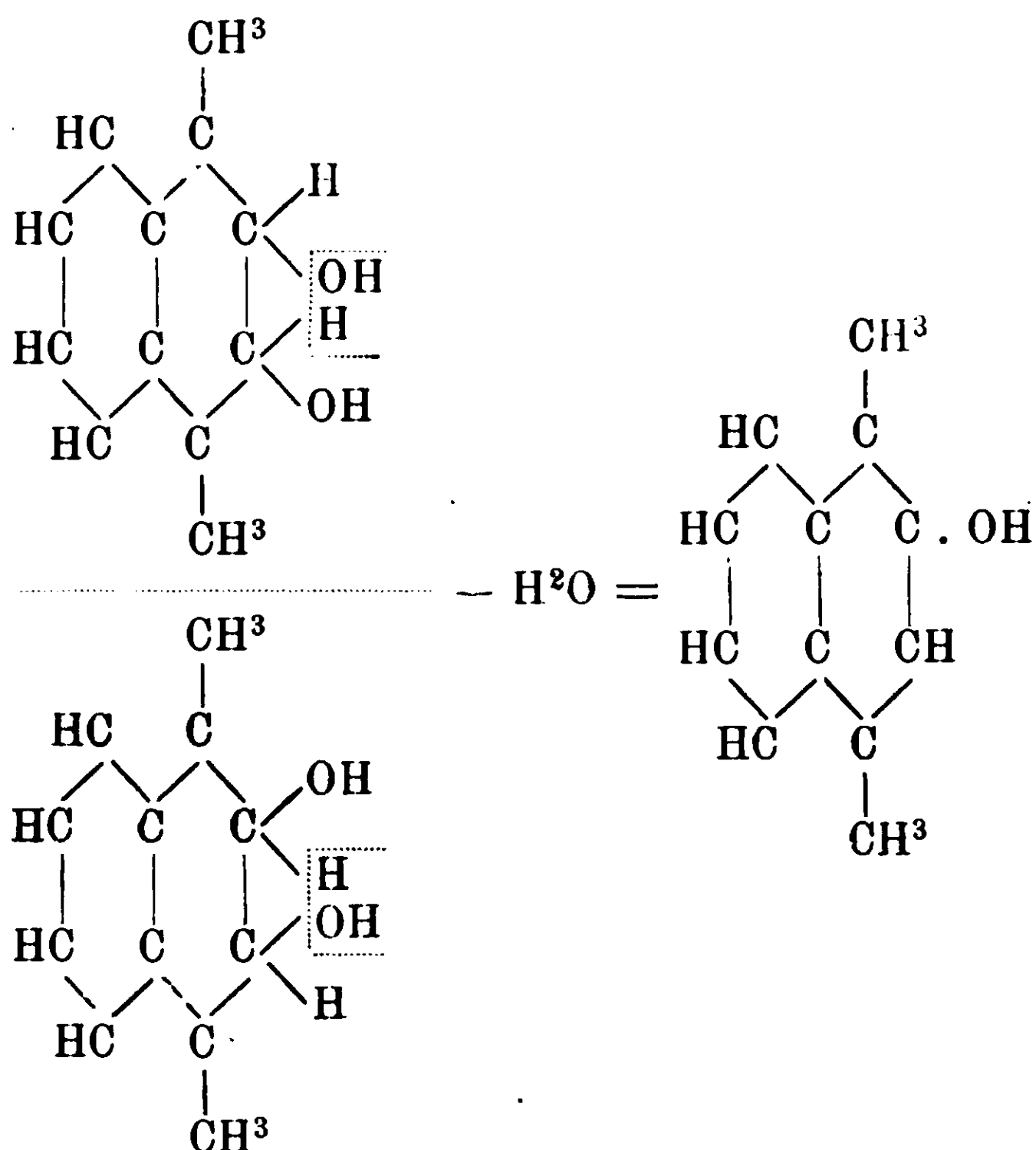
Da che abbiamo dedotto esservi un CO. L'altro atomo di ossigeno vi è assai probabilmente allo stato di ossidrile alcoolico (CH . OH): difatto questa sostanza non ha alcun carattere fenico e dà per azione dell'anidride acetica ed acetato sodico fuso un prodotto vischioso che non si è potuto purificare, ma che ha il comportamento di un acetilderivato scindendosi coll'idrato potassico in acetato ed ossidimetilnaftol.

Perciò ove la struttura del dimetilnaftol fosse quella sopra rammentata, la genesi di questa singolare sostanza e la sua struttura sarebbero indicate nel modo seguente:

```
         CH3                           CH3
          |                             |
    HC    C                       HC    C
     / \  / \                      / \  / \
  HC    C    COH                HC    C    CH . OH
   |    |     |      + O =       |    |     |
  HC    C    H                  HC    C    CO
     \  / \  /                     \  / \  /
    HC    C                       HC    C
          |                             |
         CH3                           CH3
```

[1] Gazz. chim. ital. vol. XII, pag. 408.

La riduzione avverrebbe formandosi prima il prodotto instabile biossidrilico

```
          CH³
           |
     HC    C
    /  \  /  \
  HC    C    CH . OH
   |    |    |
  HC    C    CH . OH
    \  /  \  /
     HC    C
           |
          CH³
```

e quindi eliminandosi una molecola d'acqua nei modi seguenti si rigenera il dimetilnaftolo :

```
          CH³
           |
     HC    C
    /  \  /  \    H
  HC    C    C <
   |    |    |  \ OH
   |    |    |    H
  HC    C    C <
    \  /  \  /  \ OH
     HC    C
           |
          CH³                                   CH³
                                                 |
                                           HC    C
                                          /  \  /  \
                                        HC    C    C . OH
 .........................  — H²O =      |    |    |
          CH³                           HC    C    CH
           |                              \  /  \  /
     HC    C                               HC    C
    /  \  /  \    OH                             |
  HC    C    C <                                CH³
   |    |    |  \ H
   |    |    |    OH
  HC    C    C <
    \  /  \  /  \ H
     HC    C
           |
          CH³
```

Sin d'ora ci pare che i fatti sopraccennati dieno un nuovo appoggio alla formula adottata per il dimetilnaftol. Difatto l'essere in questa sostanza l'ossidrile fenico nella posizione β e nello stesso anello della naftalina, nel quale le due posizioni α sono occupate

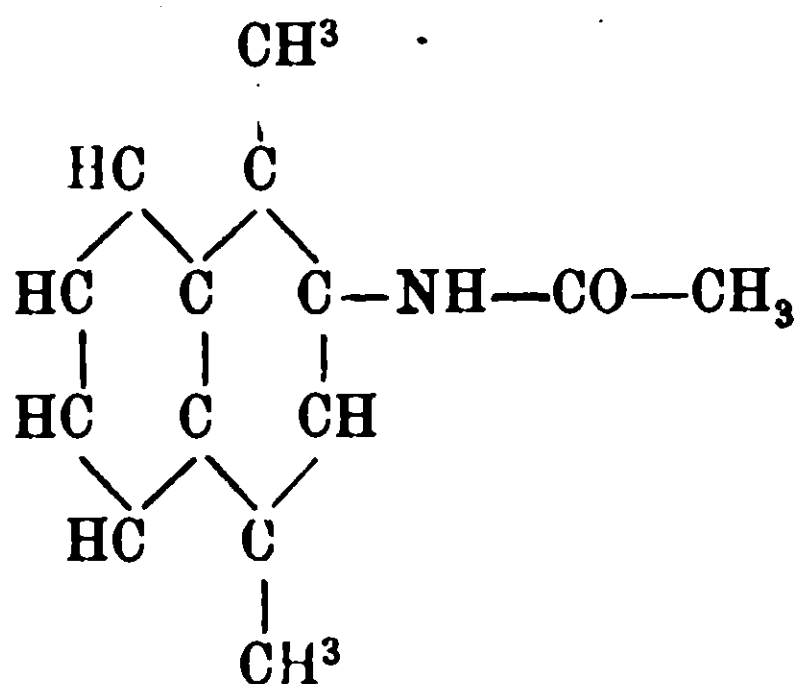
dai metili, renderebbe ragione del perchè coll' ossidazione non si ottenga un chinone non essendovi nei derivati della naftalina chinoni ββ. La formula adottata per l' ossidimetilnafol spiega abbastanza la sua facile riduzione in dimetilnaftol. Torneremo a suo tempo a discutere su queste considerazioni, quando avremo raccolto altri dati sperimentali.

L'ossima dell'ossimetilnaftol per azione dell' acido cloridrico, in luogo di scomporsi nel modo consueto delle ossime, si trasforma in una sostanza di un bel color verde, cristallizzata in aghi lucenti, che ha la composizione di un'anidride dell'ossima e che perciò diremo per ora *anidrossima*. Questa sostanza per azione di una soluzione alcoolica di potassa si muta in altra isomera, ben cristallizzata in aghi di vivo color arancio, assai stabile, fusibile a 173° in un liquido rosso, ed anche volatile.

Continueremo lo studio su questi derivati dell'ossima.

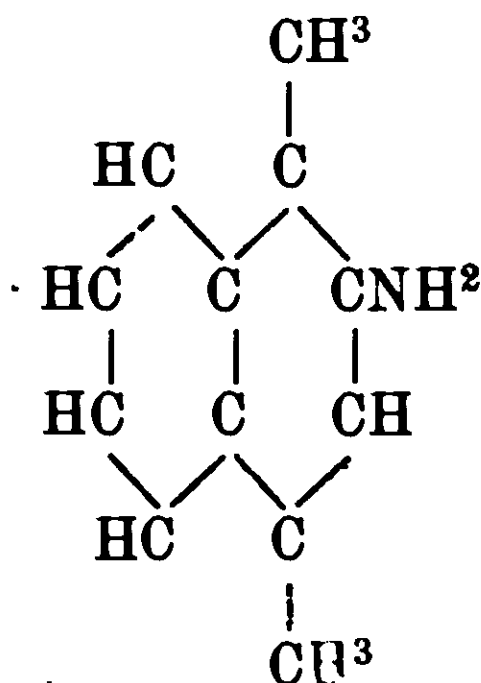
Inoltre abbiamo cercato di convertire il dimetilnaftol nella dimetilnaftilammina per azione dell'ammoniaca, sia gassosa sul detto naftol fuso riscaldato fra 200 e 250°, sia in soluzione alcoolica a 280°, ma con questi metodi non si forma nemmeno una traccia della corrispondente naftilammina e solo ci siamo riusciti indirettamente preparando prima il derivato acetilico di quest'ultima mediante l'azione dell'acetamide (acetato sodico fuso e cloruro d'ammonio) sotto pressione a 270° e quindi saponificando il derivato acetilico con alcoolato sodico in soluzione alcoolica a 150°.

L'acetildimetilnaftilammina

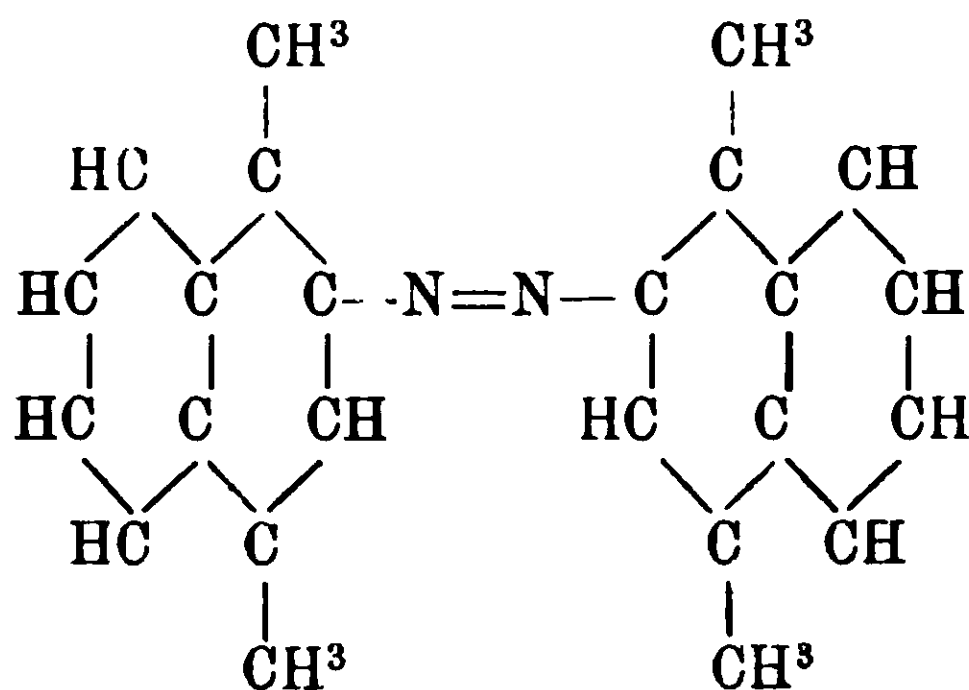
```
          CH3
           |
     HC    C
    /  \  /  \
  HC    C    C—NH—CO—CH3
   |    |    |
  HC    C    CH
    \  /  \  /
     HC    C
           |
          CH3
```

cristallizza in piccoli prismi incolori riuniti a mammelloni. Fonde fra 218-220°, è poco solubile a freddo e discretamente a caldo,

nell'alcool e nell'acido acetico, pochissimo solubile nell'etere e quasi insolubile nell'acqua.

La dimetilnaftilammina

```
            CH3
             |
      HC     C
     /  \  /  \
   HC     C     CNH2
    |     |     |
   HC     C     CH
     \  /  \  /
      HC     C
             |
            CH3
```

è una sostanza bianca, cristallizzata in lunghi prismi, fonde a 74°, e bolle a 333° alla pressione di 745 mm., distillando inalterata; si volatilizza anche col vapor d'acqua, è molto solubile nell' alcool e nell' etere, solubile nella ligroina e pochissimo nell' acqua. Fa un cloridrato poco solubile a freddo nell'acqua, e meno nell'alcool ed un cloroplatinato di color arancio, solubile alquanto nell' alcool, ma quasi insolubile nell'acqua. Coll'anidride acetica a freddo ridà l'acetilcomposto dal quale derivava.

La dimetilnaftilammina ossidata con permanganato di potassio si converte nell'azodimetilnaftalina

```
            CH3                         CH3
             |                           |
      HC     C                           C     CH
     /  \  /  \                        /  \  /  \
   HC     C     C--N=N--C     C     CH
    |     |     |                 |     |     |
   HC     C     CH               HC     C     CH
     \  /  \  /                    \  /  \  /
      HC     C                       C     CH
             |                       |
            CH3                     CH3
```

sostanza di color rosso arancio cristallizzata in piccoli aghi, insolubile nell'acqua, e discretamente solubile nell'etere, nell' alcool e nell'acido acetico a caldo. Fonde a 253° e può volatilizzare nella lamina di platino senza lasciare alcun residuo, si discioglie nell'acido solforico concentrato con intensa colorazione violacea.

Insieme all' azocomposto suddetto si forma un acido incoloro, cristallino, solubilissimo nell' acqua e nell'etere il di cui studio è ora oggetto delle nostre ricerche.

Roma, Istituto chimico.

Sulla costruzione della nicotina;

memoria di V. OLIVERI.

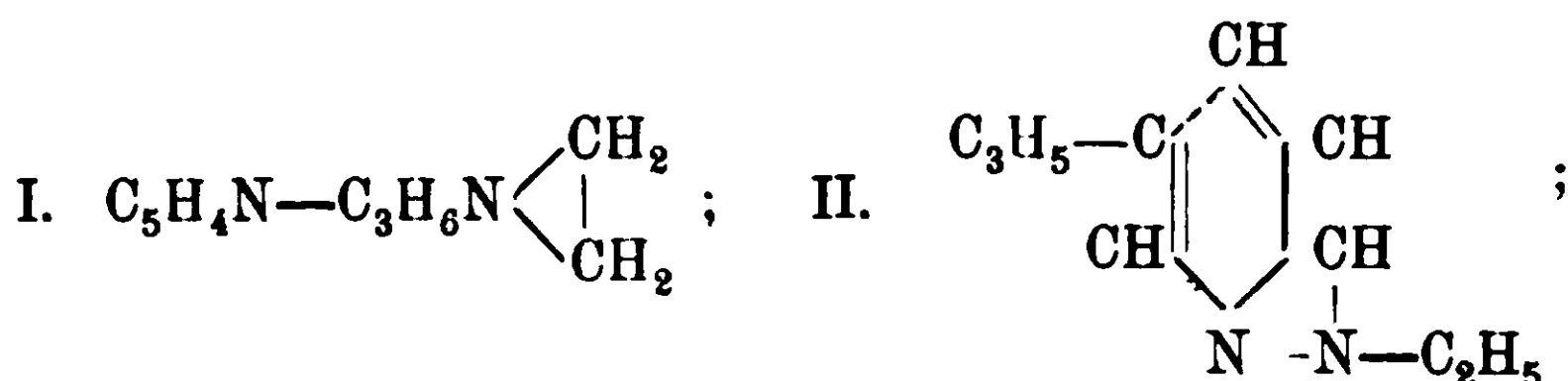
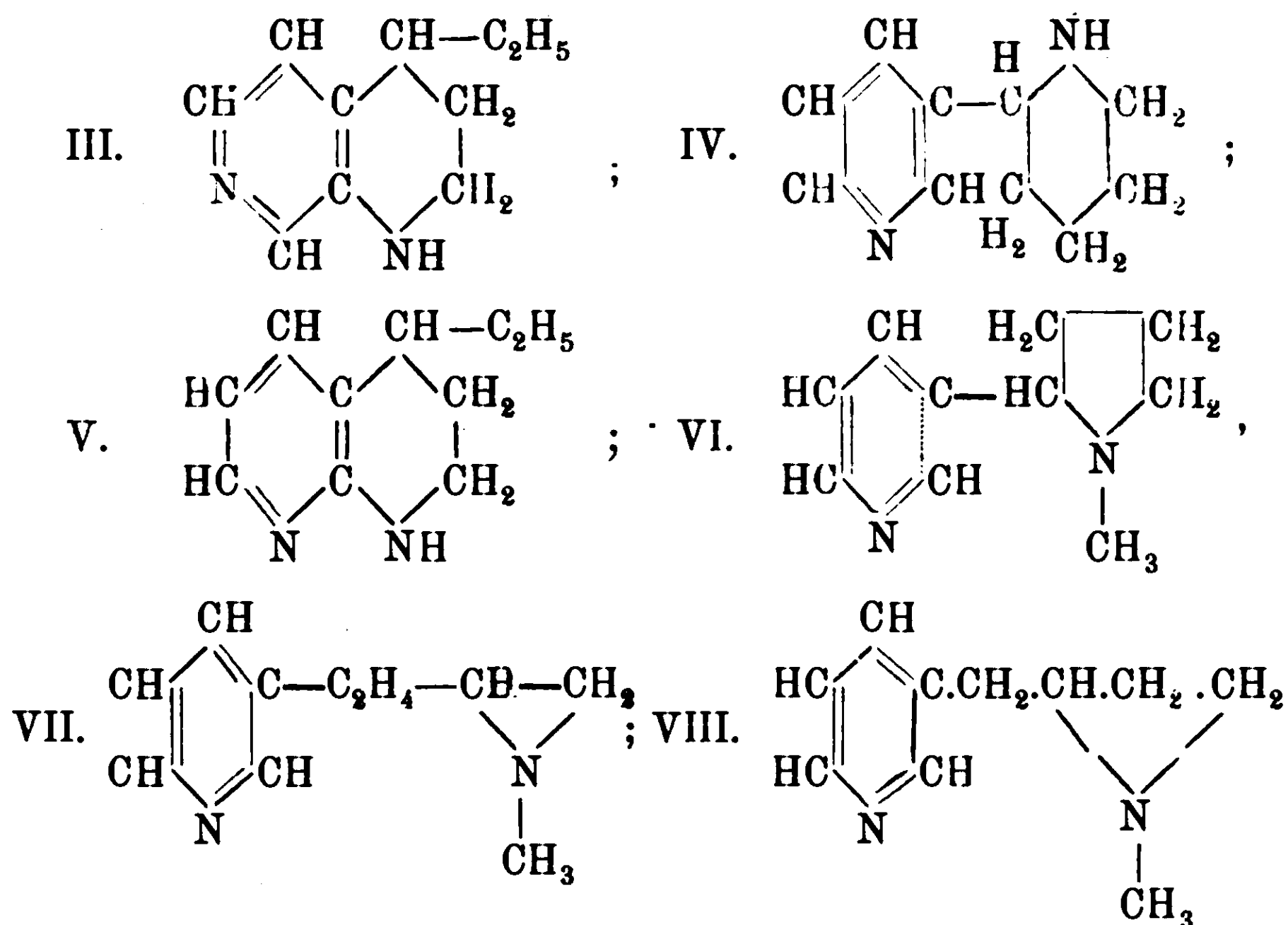
(*Giunta il 14 gennaro 1894*).

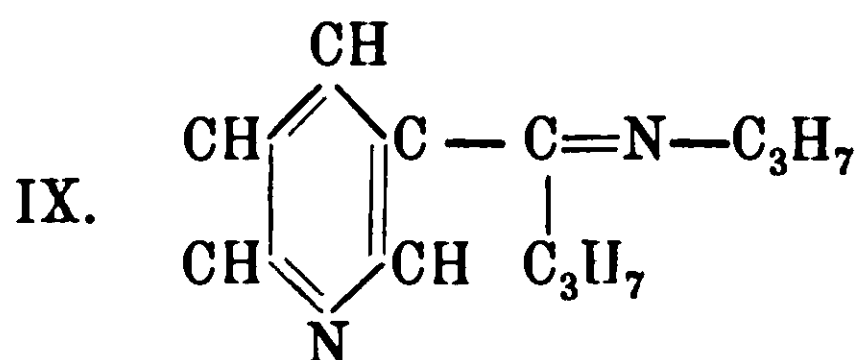
Una serie di esperienze da me intraprese nel 1888, allo scopo di chiarire la struttura atomica della nicotina, mi aveva fatto edotto che questo alcaloide è costituito da un nucleo piridico, avente unica catena laterale aperta; quando i doveri del mio nuovo ufficio mi fecero, allora, sospendere le ricerche incominciate, che ho poi proseguito lentamente per causa di altre molte occupazioni.

Oggi però, dietro le interessanti comunicazioni fatte sullo stesso argomento dal prof. Pinner, credo opportuno di pubblicare i risultati da me ottenuti, onde si possano con questi meglio chiarire ed interpretrare i fatti.

La nicotina è un alcaloide privo di ossigeno, al quale tutti concordemente assegnano la formula di composizione $C_{10}H_{14}N_2$; ma quasi tutti poi sono discordi sulla disposizione atomica degli elementi che costituiscono la sua molecola: avendo ciascuno sperimentatore suggerito una diversa formola strutturale, secondo le proprie esperienze ed il proprio modo di vedere. Dall'Andreoni, dal Krakau, dal Bleistein, dal Pictet, dall'Etard, dal Pinner e dal Blau sono state proposte le seguenti otto formolo di costituzione:

$$\text{I.}\quad C_5H_4N{-}C_3H_6N\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right. ;\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} & & CH & & \\ C_3H_5{-}C & \diagup\!\!\diagup & & \diagdown & CH \\ \| & & & & | \\ CH & \diagdown & & \diagup & CH \\ & & N & & | \\ & & & & N{-}C_2H_5 \end{matrix} ;$$

```
        CH    CH—C2H5                      CH    H  NH
     CH//\C/\CH2                        CH//\C—C/\CH2
III.  ||   ||   |        ;   IV.         |   ||   |   |       ;
     N\\/C\/CH2                         CH\\/CH C\/CH2
        CH    NH                           N   H2 CH2

        CH    CH—C2H5                      CH   H2C———CH2
     HC//\C/\CH2                        HC/\\C—HC    CH2
V.    |   ||   |         ;   VI.         ||   |    \  /       ,
     HC\\/C\/CH2                        HC\\//CH     N
        N    NH                            N         |
                                                    CH3

      CH                                   CH
  CH/\\C—C2H4—CH—CH2                    HC/\\C.CH2.CH.CH2.CH2
VII.  ||   |        \  /     ; VIII.     ||   |       \        /
  CH\\//CH          N                   HC\\//CH       \      /
      N             |                      N              N
                   CH3                                    |
                                                         CH3
```

Queste otto formolo però non danno la spiegazione di taluni fatti e di certe altre reazioni, alle quali facilmente si presta la nicotina, come sarò per dire; mentre a mio avviso, si adatta meglio la formola seguente:

```
          CH
      CH//\C — C=N—C3H7
IX.    |   ||   |
      CH\\/CH C3H7
          N
```

in appoggio della quale comunico i risultati seguenti.

Nelle mie esperienze ho impiegato della nicotina fornitami dalla casa Merck, che ho prima distillato in corrente d'idrogeno, raccogliendo le porzioni che passavano alla temperatura di 242-245°.

Ossidazione della nicotina.

Una soluzione di 30 grammi di nicotina fatta con 500 cc. di acqua distillata, alla quale erano stati aggiunti gr. 7 di idrato

potassico esente di carbonato, venne introdotta in una storta tubulata, nella di cui tubolatura s' innestava un imbuto a chiavetta e nel collo un tubo di sviluppo che pescava in una boccia di Woulff contenente acido cloridrico diluito e questa boccia poi era messa in comunicazione, per mezzo di altro tubo di sviluppo, con un bagno di mercurio. La storta veniva riscaldata a b. m. ê dall'imbuto a chiavetta vi si faceva cadere a poco a poco una soluzione di 30 grammi di permangato potassico fatta con 2500 cc. di acqua distillata.

Quando tutta l'aria dell'apparecchio si ritenne discacciata, si raccolse il gas che svolgevasi dalla storta e si constatò essere dell'azoto puro.

Finita la reazione, si filtrò a caldo il contenuto del pallone e si lavò con acqua il residuo di ossido di manganese, rimasto sopra il filtro. Il filtrato, che era un liquido rosso-bruno di reazione alcalina, venne distillato in una corrente di vapor d'acqua.

Il distillato fu neutralizzato con acido cloridrico, svaporato a b. m., ripreso con soluzione concentrata d'idrato potassico ed estratto con etere. La soluzione eterea dopo evaporamento dell'etere, lasciò un liquido oleoso, che era della nicotina inalterata.

Il residuo del pallone distillatorio fu ridotto a piccolo volume mercè riscaldamento sopra b. m., fu acidificato con acido cloridrico, con che si ottenne un forte sviluppo di anidride carbonica, e poi si distillò a vapor d'acqua. Il distillato di reazione acida, neutralizzato con potassa e portato a secco, fu acidificato con acido solforico diluito ed estratto con etere. L' estratto etereo lasciò un liquido dell' odore caratteristico dell' acido acetico, e per tale fu identificato con i reattivi. Il residuo della distillazione del liquido acido venne anch'esso dibattuto parecchie volte con etere, il quale, dopo evaporamento, abbandonò una massa bianca cristallina inquinata di una sostanza oleosa, dalla quale si purificò per cristallizzazione dall'acqua. Essa fu identificata per acido ossalico. Le acque madri di cristallizzazione riprese con etere, cedettero a questo solvente un altro acido sciropposo di odore simile all' acido lattico, che non potè essere identificato, per essere in piccolissima quantità.

Lo stesso residuo acido dopo essere stato trattato con etere, fu neutralizzato con ammoniaca, ridotto a piccolo volume sul b. m.

ed estratto con alcool assoluto. La soluzione alcoolica svaporata a secco e ripresa con acqua fu precipitata con soluzione di solfato di rame; il precipitato verdastro raccolto e lavato con acqua, fu decomposto con idrogeno solforato e dalla soluzione filtrata, svaporata a secco si ottenne una sostanza che, cristallizzata due volte dall' acqua, fuse a 227° e venne identificato per acido β-piridincarbonico.

La soluzione cloridrica della boccia di Woulff conteneva tracce di nicotina e forse di basi piridiche, trasportate con vapor acquoso dall'azoto che si sviluppa rapidamente nella reazione.

Altri saggi fatti sul prodotto di ossidazione non hanno fornito risultati.

I prodotti dell' ossidazione della nicotina in soluzione alcalina con il permanganato potassico sono dunque: l' acido nicotinico, l'acido carbonico, l' acido ossalico, l' acido acetico, l' azoto e forse l'acido β-ossipropionico.

Ossidazione del cloruro di nicotindibenzilammonio.

Questo prodotto di addizione fu preparato mescolando gr. 20 di nicotina con gr. 36 di cloruro di benzile da recente distillato e lasciando il miscuglio a se stesso per 24 ore in un fiasco di vetro con turacciolo smerigliato. Il prodotto ottenuto è una sostanza giallastra della consistenza del miele, incristallizzabile, che venne purificata disciogliandola parecchie volte nell' alcool e precipitandola con etere. Di una porzione di essa se n' è fatto il cloroplatinato, polvere cristallina giallo-rossastra, che sottomessa all' analisi ha fornito i seguenti numeri:

I. gr. 0,2408 di sostanza bruciata all'aria in crogiuolo di platino, lasciarono gr. 0,0663 di residuo di platino metallico.

II. gr. 0,2094 di sostanza decomposta in tubo di vetro con calce sodata, fornirono gr. 0,2432 di cloruro di argento.

Da questi risultati si ha per cento:

	trovato	calcolato per la formola $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_7H_7Cl . PtCl_4$
Platino	27,53	27,45
Cloro	28,73	28,24

Allo scopo poi di vedere se l'ossidazione della nicotina, in queste

condizioni, proceda diversamente; abbiamo ossidato 30 gr. di questo composto con permanganato potassico in soluzione alcalina, seguendo il metodo adottato per l'ossidazione della nicotina libera.

In queste condizioni i prodotti dell'ossidazione sono stati: acido β-piridincarbonico, acido benzoico, acido cloridrico, anidride carbonica, acido acetico, acido ossalico ed azoto.

Lo stesso prodotto di addizione con il cloruro di benzile è stato pure ossidato, secondo il metodo di Deker, con ferricianuro potassico; però in questa reazione non si hanno avuti risultati soddisfacenti. Se ne prosegue lo studio con il dottor Ortoleva.

Azione dei cloruri acidi.

Clcruro di acetile. — Sopra gr. 10 di nicotina, messa con etere anidro in un palloncino con apparecchio a ricadere, si fece gocciolare da un imbuto a chiavetta innestato con turacciolo alla bocca del pallone, gr. 12 di cloruro di acetile, poi si riscaldò a b. m. sino a quando cessò il debole sviluppo di acido cloridrico; si scacciò l'etere ed al residuo si aggiunse acqua ed il tutto si lasciò in riposo per 24 ore, poscia si alcalinizzò con potassa e si estrae con etere.

L'estratto etereo dopo evaporamento del solvente lasciò un olio bruno. Una porzione di esso si disciolse in acqua acidulata con acido cloridrico e si precipitò con cloruro platinico.

Il cloroplatinato è una polvere cristallina rossastra.

Una determinazione di platino ed una di acetile, con il metodo di Zeisel, hanno dato:

Platino	$^0/_0$	29,59
Acido acetico	$^0/_0$	6,49

Questi numeri non si accordano con la formola del cloroplatinato della monoacetilnicotina che richiederebbe:

$$(C_{10}H_{13}N_2 \, . \, C_2H_3O \, . \, HCl)_2 \, . \, PtCl_4.$$

Platino	$^0/_0$	23,58
Acido acetico	$^0/_0$	14,59

La presenza dell'acetile, che non può ritenersi una impurezza,

fa dubitare che la sostanza analizzata era un miscuglio di cloroplatinato di nicotina e di monacetilderivato.

Infatti $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ vuole 34,32 % di platino e per un miscuglio a parti eguali :

Platino	%	28,95
Acido acetico	%	7,29

Cloruro di benzoile. — Nello stesso modo in soluzione eterea si è fatto agire sulla nicotina il cloruro di benzoile, impiegando del secondo un peso molecolare doppio; il prodotto fu trattato con acqua e poscia con liscivia di potassa e quindi estratto con etere. Una parte dell' estratto venne disciolta nell' acido cloridrico diluito e precipitato con cloruro platinico; nel cloroplatinato venne determinato il platino, che corrispondeva a circa 34,32 %, cioè la quantità richiesta per il cloro platinato di nicotina. L' altra porzione fatta bollire con soluzione alcoolica di potassa, non fornì alcuna traccia di acido benzoico.

Nel dubbio che la nicotina contenghi un atomo di azoto imidico, si è ripetuta l'esperienza con l'acido nitroso, per ottenere un nitrosoderivato; ma i risultati sono stati negativi.

Da questo dovrebbe conchiudersi che il cloruro di acetile, in date condizioni, agisce sulla nicotina formandone l' acetilderivato, abbenchè non contenga azoto imidico. Le successive esperienze di Etard (1) e ripetuta dal Pinner (2) hanno dimostrato che il cloruro di benzoile si combina, ad alta temperatura, con la nicotina, eliminando acido cloridrico e formando un benzoilderivato; e che tale reazione avviene con trasformazione della molecola della nicotina, perchè la base libera che si ottiene colla saponificazione della benzoilnicotina è isomera alla base originaria e che dal Pinner fu chiamata metanicotina.

Azione del bromo.

Huber (3), Cahour ed Etard (4), Laiblin (5), Pinner (6) hanno

(1) C. R. t. CXVII, p. 278.
(2) B. **27**, 1053 e 2861.
(3) Ann. **131**, p. 257.
(4) C. R. t. **90**, p. 1315.
(5) Bull. t. **34**, p. 457.
(6) Berichte Chem. 1892, p. 2807 e 1893, p. 292.

studiato l'azione del bromo sulla nicotina, adoperando come solventi : l'etere, l'acqua, l'acido acetico e l'acido bromidrico ed ottenendo composti di addizione, di sostituzione ed il Pinner due interessanti prodotti di ossidazione cioè la dibromocotinina $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ e la dibromoticonina $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$.

Queste due sostanze per decomposizione danno rispettivamente i seguenti prodotti : metilammina, acido ossalico e la base C_7H_7NO la prima ; ed acido nicotinico, acido malonico e metilammina la seconda.

In tutte queste reazioni l'uso dei solventi ha potuto avere influenza nell'azione del bromo verso la nicotina, come appare chiaramente nei prodotti ottenuti dal prof. Pinner.

A voler quindi studiare il comportamento del solo bromo verso la catena laterale della nicotina ; la bromurazione di essa è stata fatta nel modo seguente :

1° Si trasformano 20 gr. di nicotina in bromidrato, il quale venne disseccato sul b. m. e poi nel vuoto sull'acido solforico.

In questo bromidrato secco si fecero gocciolare a poco a poco 20 gr. di bromo puro : la massa si fuse e prese un colorito rosso bruno, senza svolgimento di gas e con leggiero riscaldamento, finita la reazione si abbandonò la massa a se stessa, chiudendo bene la bocca del recipiente.

Dopo due giorni s' incominciò a distinguere qualche cristallino in mezzo alla massa amorfa e dopo altri tre giorni cristallizzò interamente in bei aghi rosso-bruni.

Una porzione di questi cristalli si permettero tra carta bibola raffreddata, si lavarono con etere anidro e si disseccarono nel vuoto sopra la potassa.

In essa venne determinato il bromo e l'analisi ha dato :

Gr. 0,2753 di sostanza fornirono gr. 0,4256 di bromuro d'argento.

Per cento :

Bromo 65,78

Il perbromuro di nicotina $C_{10}H_{14}N_2 . HBr . HBr_3$, vuole $^0/_0$:

Bromo 66,11

Un'altra porzione della sostanza venne decomposta con ammo-

niaca ed estratta con etere; si ottenne un liquido oleoso che distillò tra i 240-243^0 e mostrava tutti i caratteri della nicotina. Da ciò si desume che il composto cristallino è il perbromuro del bromidrato di nicotina.

2° Una terza porzione del perbromuro fu riscaldata a 70^0 e poi decomposta con soluzione diluita di potassa; si ottenne un precipitato oleoso che raccolto e lavato con acqua e sciolto in acido cloridrico diluito, fu precipitato con soluzione di acido picrico. Il precipitato, purificato per soluzione dall'alcool bollente è una massa rosso-bruna fusibile a 103^0.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

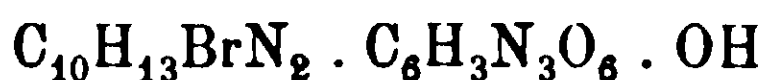
I. gr. 0,3810 di sostanza fornirono gr. 0,1491 di bromuro di argento.

II. gr. 0,2434 di sostanza, bruciata con ossido di rame in presenza di rame ridotto han dato cc. 29,6 di azoto ridotto a 0^0 ed alla pressione di 760 mm. di mercurio.

In 100 parti:

Bromo	16,65
Azoto	15,28

Questi numeri ben si adattano alla composizione del picrato della bromonicotina

$$C_{10}H_{13}BrN_2 \cdot C_6H_3N_3O_6 \cdot OH$$

che richiede in cento:

Bromo	16,98
Azoto	14,86

3° In altra esperienza, sopra gr. 15,8716 di nicotina, trasformata in bromidrato, ben disseccato, si fecero gocciolare gr. 31,50 di bromo purissimo; la massa fuse e si riscaldò leggermente, quindi fu abbandonata a se stessa per 15 giorni sotto campana con calce viva. Il prodotto, osservato dopo quel tempo, si mostrava come massa semifluida, di color rosso-bruno intenso. Per purificarlo fu lavato parecchie volte con solfuro di carbonio e poi disseccato nel vuoto sopra la calce.

La determinazione del bromo ha dato i seguenti numeri:

Gr. 0,2490 di sostanza fornirono gr. 0,4282 di bromuro di argento.

Cioè in cento parti :

Bromo 73,14

Il perbromuro del bromidrato di nicotina bibromurato $C_{10}H_{14}N_2Br_2$. HBr . HBr_3 vuole per cento :

Bromo 74,53

4° Questo perbromuro decomposto con soluzione alcoolica di potassa si resinifica in gran parte; ed una piccolissima quantità si trasforma in un composto bromurato che probabilmente è la dibromoticonina di Pinner.

Ecco come si è operato :

In 20 gr. del detto perbromuro messo in un pallone si aggiunse, a poco a poco, agitando , della soluzione alcoolica di potassa. Si ottenne un liquido bruno , con una sostanza solida cristallina in sospensione, bromuro di potassio, che venne separato per filtro: il liquido svaporato a b. m., per scacciare la maggior parte dell'alcool, fu ripreso con poca acqua bollente e filtrato per separare la resina formatasi : alla soluzione bollente venne aggiunto un poco di acido acetico e col raffreddamento si depone una sostanza brunastra di apparenza cristallina , che si cercò di purificare cristallizzandola dall'acqua bollente.

Il prodotto, piccoli aghi giallastri, fu disciolto nell'acido cloridrico diluito e precipitato con cloruro platinico. Il cloroplatinato è una polvere di colore giallo-bruno che riscaldata sino a 240^0 non fuse.

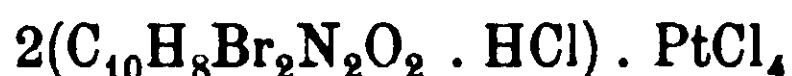
All'analisi ha dato il seguente risultato :

Gr. 0,4670 di sostanza fornirono gr. 0,0846 di platino.

Cioè in cento parti :

Pt 18,11

Il cloroplatinato della dibromoticonina di Pinner

$$2(C_{10}H_8Br_2N_2O_2 . HCl) . PtCl_4$$

vuole per cento :

Platino 17,78

Azione del jodio.

Gr. 20 di nicotina furono disciolti in acqua, neutralizzati con acido jodidrico e precipitati con soluzione concentrata di joduro potassico jodurata.

Il precipitato, massa bruno-rossastra, venne disseccato. Una parte di esso fu riscaldata in una storta alla temperatura di circa 200°, la massa incominciò a rigonfiare, decomponendosi con isviluppo di vapori di jodio, in pari tempo distillò un liquido, che raccolto, lavato con soluzione diluita di potassa, disseccato e ridistillato, passò alla temperatura di 43°. Esso era un liquido incoloro, refrangente, che conteneva jodio e fu identificato per joduro di metile.

L'altra porzione del precipitato, ottenuto con il joduro di potassio jodurato, fu distillata assieme ad una soluzione concentrata di potassa. Alla distillazione passarono delle basi volatili, tra le quali si costatò la presenza della metilammina.

Saponificazione.

In tubi resistenti di vetro s'introdusse un miscuglio di nicotina e di soluzione di potassa al 10 per cento, nelle proporzioni di gr. 10 dell'a prima e gr. 50 della seconda per ogni tubo; si chiusero i tubi alla lampada e si riscaldarono per 24 ore alla temperatura di 250-280°.

Il contenuto dei tubi fu distillato col vapor d'acqua, raccogliendolo frazionatamente.

Le prime porzioni vennero acidificate con acido cloridrico e svaporate; il residuo della evaporazione fu messo in un piccolo pallone, che portava un turacciolo, al quale erano attaccati un imbuto a rubinetto ed un tubo di sviluppo e quest' ultimo pescava dentro una soluzione di acido cloridrico. Dall' imbuto s'introdusse nel palloncino una soluzione concentrata di potassa caustica; allora successe un leggiero sviluppo di gas che andava a sciogliersi nella soluzione cloridrica, quindi il pallone si riscaldò a 70° sino a tanto che non si svolse più gas.

La soluzione cloridrica, svaporata a secco e ripresa con acqua, fu precipitata con cloruro platinico.

Nel cloroplatinato disseccato si determinò il platino e si ebbero questi risultati:

Gr. 0,2976 di sostanza diedero gr. 0,1228 di platino.

Cioè in cento parti:

Platino 41,26

Il cloroplatinato della metilammina vuole

Platino 41,53

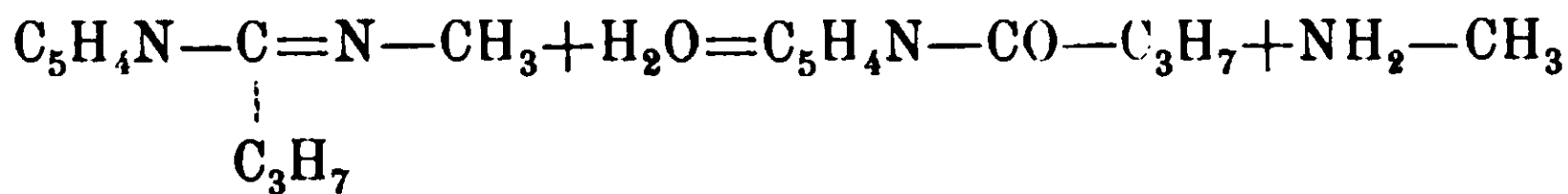
mentre quello dell'ammonica ne richiede il 44,04 % e quello dell'etilammina il 39,29 %.

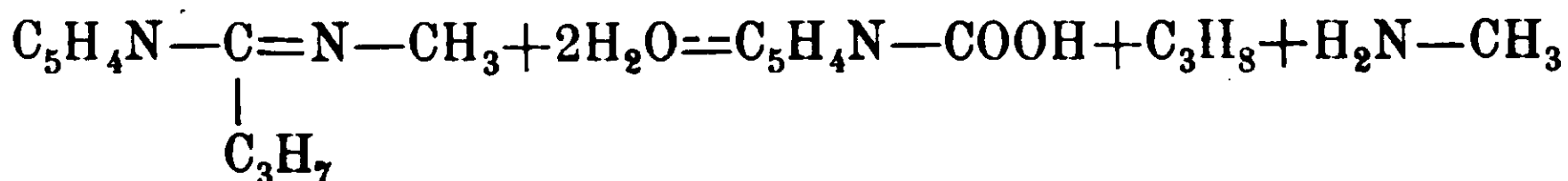
Le seconde porzioni del distillato, riunite con il residuo delle prime, furono acidificate con acido cloridrico e portate a secco.

Il residuo decomposto con soluzione d'idrato potassico e dibattuto con etere, cesse a quest'ultimo una base oleosa, che si constatò essere della nicotina inalterata.

La soluzione potassica rimasta dopo il trattamente con etere si portò a secco in un ambiente di anidride carbonica ed il residuo fu ripreso parecchie volte con alcool assoluto, e la soluzione alcoolica, dopo evaporamento, lasciò un estratto, dal quale, per mezzo del sale di rame, che poi si decompose con idrogeno solforato si potè ricavare una piccola quantità di acido nicotinico.

In questa reazione io sperava di potere staccare dalla nicotina il gruppo $N—CH_3$ e sostituirvi l'ossigeno ed ottenere il β-piridilchetone secondo l'equazione:

$$\underset{\displaystyle C_3H_7}{C_5H_4N—\underset{|}{C}}=N—CH_3+H_2O=C_5H_4N—CO—C_3H_7+NH_2—CH_3$$

Però la nicotina difficilmente si saponifica in queste condizioni e la reazione avviene limitatamente nel senso espresso da quest'altra equazione:

$$\underset{\displaystyle C_3H_7}{C_5H_4N—\underset{|}{C}}=N—CH_3+2H_2O=C_5H_4N—COOH+C_3H_8+H_2N—CH_3$$

Etard ([1]) riducendo la nicotina con acido jodidrico e fosforo rosso in tubo chiuso, ha ottenuto una base bollente a 263-264° della composizione corrispondente alla formola :

$$C_{10}H_{16}N_2.$$

Leibrecht ([2]) avendone fatta la riduzione con alcool e sodio, ottenne, per prodotto principale, una base del punto di ebollizione 250-252° a cui assegna la formola $C_{10}H_{20}N_2$, che qualificò per diammina secondaria e che ha chiamato dipiperidile. Di essa ha preparato e descritto il diacetilderivato ed il dinitrosoderivato.

Blau ([3]) ha pure ridotto la nicotina con sodio ed alcool ed ha ottenuto una base del punto di ebollizione situato verso i 259-260°, il cui cloridrato, riscaldato a fuoco nudo, fornisce cloruro di metile.

Pinner ([4]) ripetendo l'esperienza di Liebrecht ha preparato l'essaidronicotina bol. a 250-252° e di questa base ha fatto il nitrosoderivato ed il disolfone.

L'idrogenazione della nicotina avendo per me un interesse capitale, poichè dal numero degli atomi di idrogeno addizionati può dimostrarci l'esistenza di una catena laterale aperta o di un gruppo ciclico; ho ripetuto l'esperienza, ma in condizioni tali da ottenere un prodotto di massima idrogenazione.

In ogni preparazione sono stati impiegati 10 gr. di nicotina disciolti in 300 cc. di alcool amilico ed alla soluzione amilica versata in un pallone, al quale era attaccato un tubo di reflusso, si sono aggiunti a poco a poco gr. 30 di sodio, riscaldando il pallone sino a 110°. Terminata la reazione, dopo raffreddamento, si aggiunse alla massa cc. 200 di acqua; dopo poco tempo si ottennero due strati, l'inferiore di soluzione acquosa sodica, la superiore di alcool amilico con il prodotto di riduzione. Separata la soluzione amilica, questa si riprese due volte con acqua acidulata di acido

([1]) Bull. t. 42, p. 297.
([2]) Berichte d. Chem. 1885, p. 2969 e 1886, p. 2587.
([3]) Berichte de Chem. 1891, pag. 326 e 1893, pag. 628.
([4]) Berichte 1892, pag. 765.

cloridrico. La soluzione cloridrica si svaporò in una capsula sopra b. m., sino a consistenza sciropposa; da questa, per aggiunta di un leggiero eccesso di soluzione di idrato potassico, si separò un olio che fu decantato e disseccato con potassa caustica da recente fusa e poi distillato; alla distillazione passò una parte tra i 260-263^0 ed un'altra porzione verso i 266-281^0.

I cloroaurati delle due porzioni fusero entrambi a 132^0, come pure i corrispondenti cloroplatinati fusero a 201^0; essi quindi erano identici tra loro ed identici col cloroaurato e col cloroplatinato della base di Leibrecht.

A dimostrare poi che i due atomi di azoto della nuova base vi si trovano allo stato imidico, ho preparato i seguenti compoeti

Dinitroso derivato.

In una soluzione acquosa di solfato di ottoidronicotina resa leggermente acida con acido solforico si é versato a poco a poco una soluzione di nitrito potassico sino a che non fece più reazione, in pari tempo si separava un olio che galleggiava sul liquido acquoso.

Quest'olio separato, fu purificato lavandolo parecchie volte con acqua fredda e poi disseccato nel vuoto sopra acido solforico.

È un liquido oleoso di colorito giallastro, più spesso della nicotina e con odore più debole.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,2890 di sostanza diedero gr. 0,5443 di anidride carbonica e gr. 0,2461 di acqua.

II. gr. 0,2756 di sostanza produssero gr. 0,5244 di anidride carbonica e gr. 0,2357 di acqua.

III. gr. 0,2100 di sostanza fornirono cc. 40,8 di azoto ridotto a 0^0 ed alla pressione di 760 millimetri di mercurio.

Da questi dati si calcola per cento:

	I.	II.	III.
Carbonio	51,35	51,89	—
Idrogeno	9,46	9,50	—
Azoto	—	—	24,40

Questi numeri si adattano bene alla formola del dinitroso derivato, anzichè del mononitroso derivato dell' ottoidronicotina che richiedono per cento :

	$C_{10}H_{20}N_2(NO)_2$	$C_{10}H_{19}N_2 . NO$
Carbonio	52,63	60,92
Idrogeno	8,78	9,64
Azoto	24,56	21,32
Ossigeno	14,03	8,12
	100,00	100,00

Dibenzoilderivato.

Questa preparazione è stata fatta con il metodo di Baumann, disciogliendo cioè la ottoidronicotina in una soluzione di idrato sodico ed aggiungendovi poco più della doppia quantità molecolare di cloruro di benzoile ed agitando ripetutamente il miscuglio. Si è precipitato un olio giallastro, pesante che fu separuto dalla liscivia e purificato per trattamento con etere in soluzione acida e poi estratto con lo stesso solvente in soluzione alcalina.

L' estratto etereo ha lasciato un olio denso e gialliccio che fu lavato con acqua distillata, ove è insolubile, e poi disseccato nel vuoto sopra l'acido solforico.

Esso è solubilissimo nelle soluzioni di acido cloridrico, dalle quali il cloruro platinico e l'acido picrico lo precipitano allo stato oleoso che difficilmente cristallizza.

Analizzato ha dato i seguenti numeri :

I. gr. 0,3485 di sostanza fornirono gr. 0,9660 di anidride carbonica e gr. 0,2682 di acqua.

II. gr. 0,4025 di sostanza diedero cc. 22,60 di azoto ridotti a 0^0 ed alla pressione di 760 mm. di mercurio.

Da questi dati si calcola per cento :

Carbonio	75,61
Idrogeno	8,55
Azoto	7,05

La teoria per il dibenzoilderivato e per il monobenzoilderivato vuole per cento:

	$C_{10}H_{20}N_2 . (C_7H_5O)_2$	$C_{10}H_{19}N_2 . C_7H_5O$
Carbonio	76,19	75,00
Idrogeno	7,93	8,82
Azoto	7,40	10,29

Diurea composta.

Gr. 10 di ottoidronicotina furono trasformati in solfato e poi disciolti in poca acqua, alla soluzione venne aggiunta altra soluzione acquosa fatta con nove grammi di cianato potassico. Il miscuglio fu svaporato quasi a secco sul bagno maria ed il residuo si riprese parecchie volte con alcool assoluto e bollente; questo dietro evaporamento lasciò un residuo che si potè purificare disciogliendolo in alcool e precipitandolo con acqua.

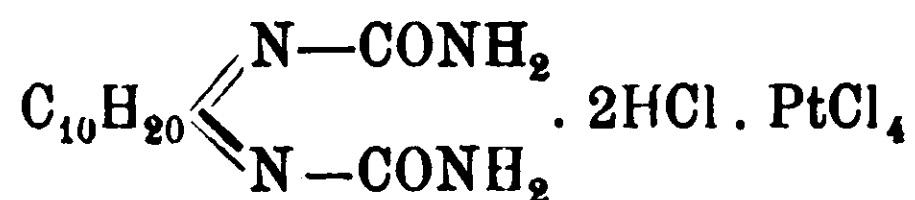
Il nuovo composto è una sostanza del colore e della consistenza del miele, incristallizzabile; riscaldato in un tubicino di assaggio si decompone emettendo vapori di carbonato ammonico.

Si scioglie nell'acido cloridrico concentrato e la sua soluzione diluita precipita con cloruro di platino.

L'analisi del cloroplatinato, che è una polvere amorfa di colore giallo sporco, fusibile a 171° con decomposizione, ha dato i seguenti numeri:

Cloro °/₀	32,15
Platino °/₀	29,60

che corrispondono a quelli del cloroplatinato della diurea; infatti per la formola:

$$C_{10}H_{20}\left\langle\begin{matrix} N-CONH_2 \\ N-CONH_2 \end{matrix}\right. . 2HCl . PtCl_4$$

si calcola in cento:

Cloro	31,88
Platino	29,49

mentre per la monourea $C_{10}H_{19}N_2 . CONH_2 . 2HCl . PtCl_4$ si calcola in cento :

Cloro	34,19
Platino	31,62

Isodipiridina ed ossinicotina.

Cahour ed Etard [1] ossidando la nicotina con ferricianuro potassico o riducendo con rame metallico la loro tiotetrapiridina, ottennero una base meno idrogenata della nicotina della composizione $C_{10}H_{10}N_2$ che chiamarono isodipiridina.

Etard [2] trasformò la nicotina in ossinicotina ossidandola con acqua ossigenata.

Più tardi il prof. Pinner e R. Wolffosteim [3] ripresero lo studio dell'ossinicotina ed assegnarono alla stessa la formola $C_{10}H_{14}N_2O$ e per ulteriore ossidazione la trasformarono nella deidronicotina $C_{10}H_{10}N_2$.

Blau [4] ha pure preparato l' isodipiridina di C. ed E. e l' ha chiamato nicotirina, e ne ha confermato la composizione, corrisponspondente alla formola $C_{10}H_{10}N_2$; ed ha osservato che tra i due atomi di azoto che fanno parte della sua molecola, uno solo ha la proprietà di addizionare joduri alcoolici; mentre l' altro azoto rimane indifferente, comportandosi nello stesso modo dei pirroli terziarii.

Conclusione.

Richiamando l' esperienze sopra descritte e quelle degli altri perimentatori innanzi accennati, si scorge all'evidenza che molte delle formolo assegnate alla nicotina, non sono adatte a spiegare fatti osservati.

Così troviamo che la prima e la seconda formola non possono giustificare l'eliminazione di joduro di metile dalla jodonicotina, la

(1) Comp. Rend. t. XC, pag. 275.

(2) Bull. t. 42, pag.

(3) Berichte d. Chem. 1891, pag. 61 e 1892, pag. 1428.

(4) Berichte de Chem. 1894, pag. 2535.

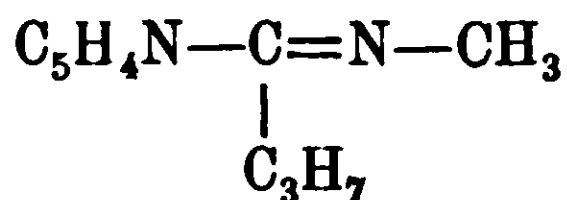
formazione di una base con i due atomi di azoto secondarii e l'addizione di due atomi di bromo.

Che la terza formola nemmeno spiega i suaccennati fatti, nè la produzione di acido β-piridincarbonico.

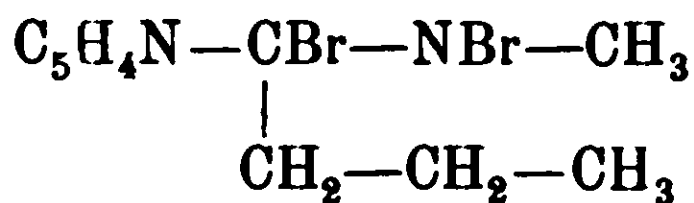
Che la quarta e la quinta contraddicano la esistenza dei due atomi di azoto allo stato terziario, confermata da molti sperimentatori, e non possono spiegare l' eliminazione del metile e l' addizione diretta del bromo.

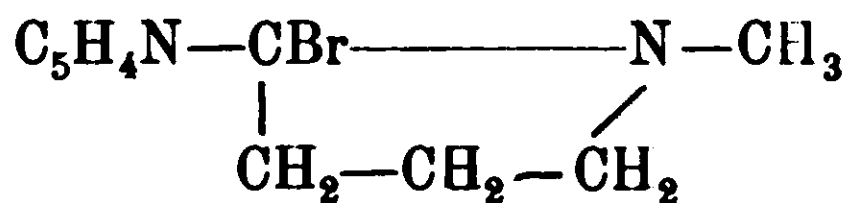
La sesta, la settima e l'ottava danno la ragione di molte reazioni che la nicotina fa coi varii agenti; ma la trasformazione dei due atomi di azoto, da terziario in imidico, come avviene coll'idrogenazione della nicotina; la diretta addizione di due atomi di bromo nella molecola e la trasformazione del cloruro di benzoilnicotilammonio in benzoilnicotina; non si possono spiegare che ammettendo la rottura del nucleo pirrolidinico o trimetileniminico.

Per tutte queste considerazioni io ho proposto la nuova formola

$$\begin{array}{l} C_5H_4N-C=N-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad C_3H_7 \end{array}$$

Con essa si spiega che la nicotina all'ossidazione fornisce acido nicotinico, azoto, anidride carbonica, acido acetico ed acido lattico che per ulteriore ossidazione si converte in acido ossalico ed acido carbonico.

Questa formola dà la ragione della istabilità della bibromonicotina, che prenderebbe la seguente struttura:

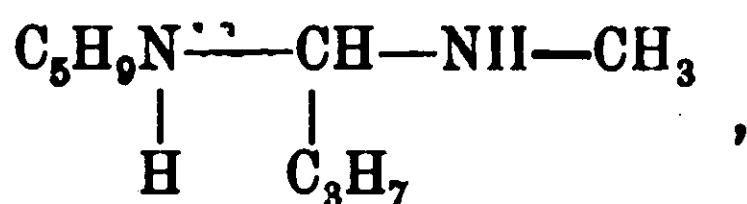
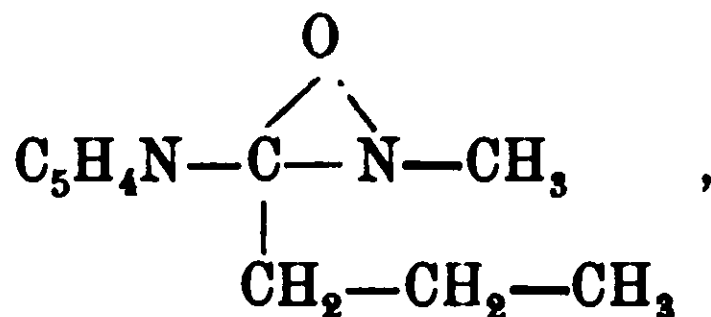
$$\begin{array}{l} C_5H_4N-CBr-NBr-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$$

quale, per l'azione degli alcali, eliminando acido bromidrico si trasformerebbe uella bromonicotina

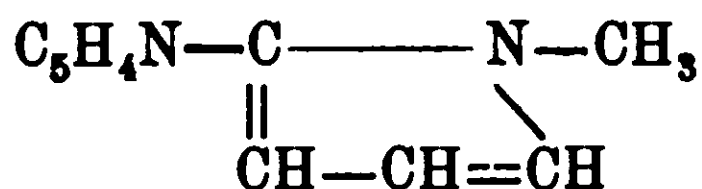
$$\begin{array}{l} C_5H_4N-CBr\text{———————}N-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad / \\ \qquad\quad CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$$

e per conseguenza la dibromocotinina e la dibromoticonina di Pinner avrebbero le formolo di struttura assegnate dall'autore.

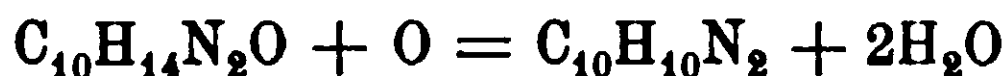
Con questa formola: l'ottoidronicotina sarebbe:

$$\begin{array}{lll} C_5H_9N & —CH & —NH—CH_3 \\ \quad | & \quad | & \\ \quad H & \quad C_3H_7 & \end{array},$$

e l'ossinicotina di C. ed E.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\;\, / \;\; \backslash \\ C_5H_4N—C—N—CH_3 \\ \qquad\qquad\; | \\ \qquad\qquad CH_2—CH_2—CH_3 \end{array},$$

la quale per ulteriore ossidazione si trasformerebbe nella isodipiridina di C. ed E. o nicotirina di Blau ed alla quale verrebbe assegnata la costituzione

$$\begin{array}{l} C_5H_4N—C——N—CH_3 \\ \qquad\qquad \| \qquad\quad \backslash \\ \qquad\qquad CH—CH{=}CH \end{array}$$

per eliminazione di quattro atomi d'idrogeno allo stato di acqua cioè:

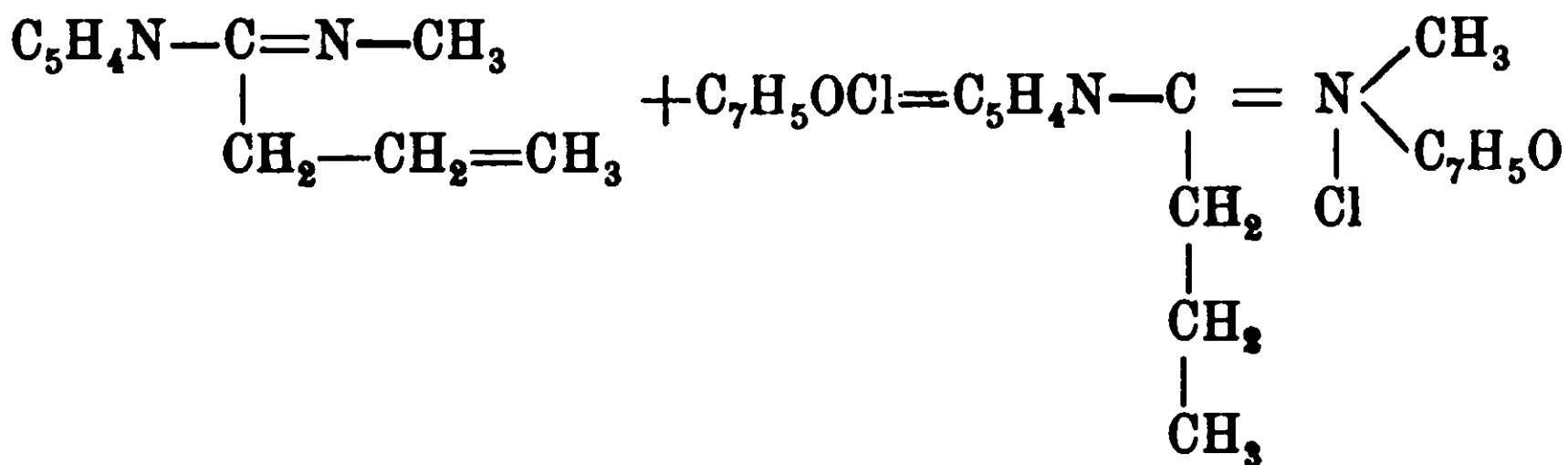
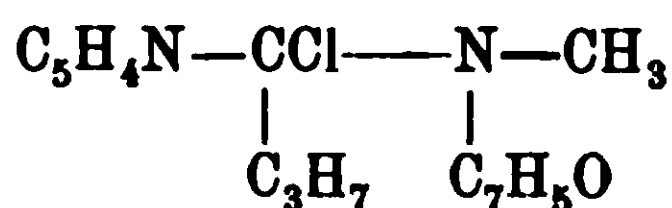
$$C_{10}H_{14}N_2O + O = C_{10}H_{10}N_2 + 2H_2O$$

Con questa formola viene appoggiata l'ipotesi del Blau, che la detta nicotirina è costituita da un gruppo piridico attaccato con un gruppo pirrolico.

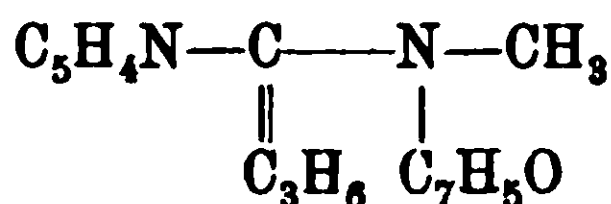
Finalmente la reazione, per la quale la nicotina a 200^0 elimina acido cloridrico dal suo prodotto di addizione con il cloruro di benzoile e si trasforma in benzoilderivato, si spiega benissimo con la formola da me assegnata alla nicotina.

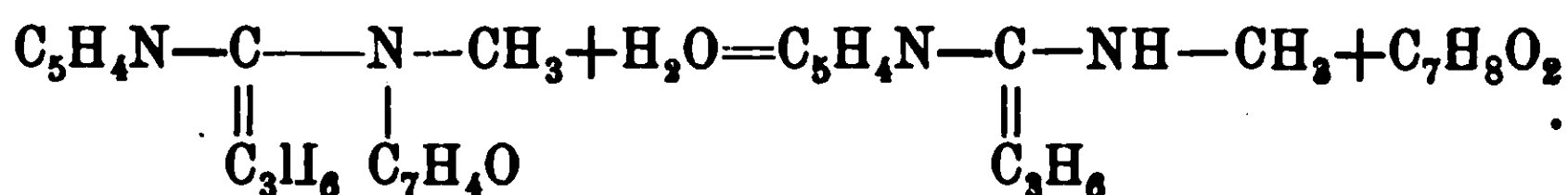
Infatti:

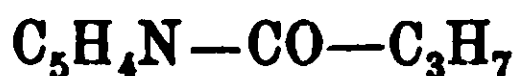
$$\begin{array}{l} C_5H_4N—C{=}N—CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CH_2—CH_2{=}CH_3 \end{array} + C_7H_5OCl = \begin{array}{l} C_5H_4N—C = N\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_7H_5O \end{array} \\ \qquad\qquad\; | \qquad | \\ \qquad\quad\; CH_2 \quad Cl \\ \qquad\qquad\; | \\ \qquad\quad\; CH_2 \\ \qquad\qquad\; | \\ \qquad\quad\; CH_3 \end{array}$$

che facilmente si trasforma in

$$\begin{array}{lll} C_5H_4N- & CCl- & N-CH_3 \\ & | & | \\ & C_3H_7 & C_7H_5O \end{array}$$

Questo composto intermedio per eliminazione di acido cloridrico fornisce il benzoilderivato

$$\begin{array}{lll} C_5H_4N- & C- & N-CH_3 \\ & \| & | \\ & C_3H_6 & C_7H_5O \end{array}$$

Alla sua volta il benzoilderivato per saponificazione dà la nicotina isomera del Pinner

$$\begin{array}{llllll} C_5H_4N- & C- & N-CH_3+H_2O=C_5H_4N- & C & -NH-CH_3+C_7H_8O_2 \\ & \| & | & & \| & \\ & C_3H_6 & C_7H_4O & & C_3H_6 & \end{array}$$

La conferma di questa mia ipotesi si potrebbe avere con la sintesi della nicotina per mezzo del β-propil-piridilchetone

$$C_5H_4N-CO-C_3H_7$$

che si può facilmente preparare con lo stesso metodo adoperato Engler e Kiby ([1]) nella sintesi del β-metilpiridilchetone; e sostituendo all'ossigeno del chetone il gruppo $=N-CH_3$ oppure $=NH$.

Palermo, Laboratorio di Chimica generale. Novembre 1894.

([1]) Berichte d. Chem. 1889, pag. 597.

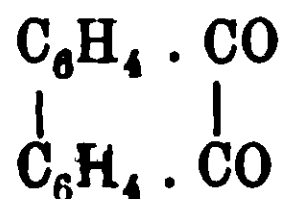
Azione dell'urea sui chinoni;

comunicazione preventiva di SIRO GRIMALDI.

L'urea secondo Ugo Schiff (1) reagisce sul gliossal eon eliminazione di acqua dando luogo alla acetilen-urea, secondo Franchimont e Klobbie (2) sul diacetile formando la dimetil-acetilen-diureina, e secondo Angeli (3) sul benzile formando la difenil-acetilen-diureina parimente con eliminazione di acqua.

Io ho osservato che la reazione avviene anche quando i carbonili non fanno parte di catene grasse come nel gliossal e nel diacetile, e neppure quando figurano come residui di catene grasse come è per il benzile, ma formano invece parte integrante di anelli aromatici.

Infatti il fenantrenchinone, ortodichetone espresso dalla formula

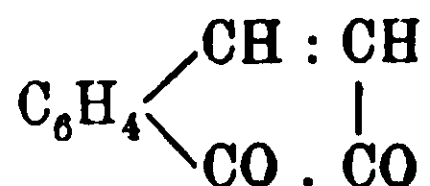
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \, . \, CO \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ C_6H_4 \, . \, CO \end{array}$$

reagisce facilmento coli' urea dando due corpi, di cui uno cristallizza in fini aghi setacei bianchi fondenti a 299^0, ed ha per formula $C_{15}H_{10}N_2O_2$ (calcolato per 100 parti C 72,00, H 4,00, N 11,20; trovato C 72,68, H 4,84, N 10,97), e l' altro cristallizza in aghi microscopici, che non fondono neppure a 320^0, ed ha per formula $C_{16}H_{12}N_4O_2$ (calcolato per 100 parti C 65,68, H 4,34, N 19,18; trovato C 65,66, H 4,35, N 19,42). Il primo, ottenuto trattando il fenantrenchinone e l'urea in soluzione acetica all'ebollizione, corrisponde alla monoureina del fenantrenchinone, e l'altro, ottenuto per fusione dei due reagenti, corrisponde alla diureina del fenantrenchinone stesso, e analogamente alla dimetil-acetilen-diureina di Franchimont e Klobbie, è capace di fissare due residui nitrici dando un composto cristallizzato della formula $C_{16}H_{10}N_4O_2(NO_2)_2$

(1) Ann. **189**, 157.
(2) Rec. trav. chim. **7**, 236.
(3) Gazz. chim. ital. **19**, 563.

(calcolato per 100 parti C 50,20, H 2,62, N 21,59; trovato C 50,14, H 2,92, N 21,59).

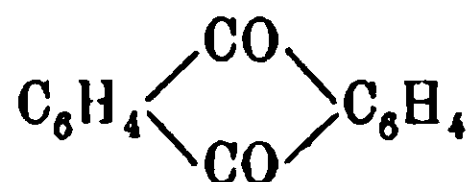
Se si fonde il fenantrenchinone colla solfurea e col solfocianato di ammonio si origina un composto della formula $C_{16}H_{12}N_4S_2$ (calcolato per 100 parti S 19,75; trovato S 19,83) corrispndente alla disolfureina del fenantrenchinone.

Anche il β-naftochinone, ortodichetone espresso dalla formula

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH : CH \\ \quad\quad\;\; | \\ CO \,.\, CO\end{array}\right.$$

sia in soluzione acetica all'ebollizione, sia per fusione reagisce coll'urea; però fin'ora non mi ha dato che il composto della formula $C_{11}H_8N_2O_2$ (calcolato per 100 parti N 14,00; trovato N 14,22) corrispondente alla monoureina del β-naftochinone.

Ho trovato che avviene la reazione anche quando i carbonili si trovano nello stesso anello benzinico in posizione *para*.

Col paradifenilendichetone o antrachinone

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO \\ CO\end{array}\right\rangle C_6H_4$$

ho ottenuto, per fusione in tubi chiusi a circa 300°, il composto della formula $C_{15}H_{10}N_2O_2$ (calcolato per 100 parti C 72,00, H 4,00 N 11,20; trovato C 71,83, H 4,43, N 11,35) corrispondente alla monoureina dell'antranchinone, e col chinone o benzochinone $C_6H_4O_2$ per fusione, pure in tubo chiuso, a 140-150° un corpo cristallizzato che non fonde neppure a 320°. Esso corrisponde alla monoureina del chinone, essendo espresso dalla formula $C_7H_6N_2O_3$ (calcolato per 100 parti C 50,00, H 4,00, N 18,67; trovato C 55,98, H 4,34, N 18,83).

Mi riserbo di tentare la preparazione della diureina del β-naftochinone, dell' antrachinone e del chinone, e lo studio ulteriore di tutti questi composti.

Siena. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sul trisolfuro di etenile;

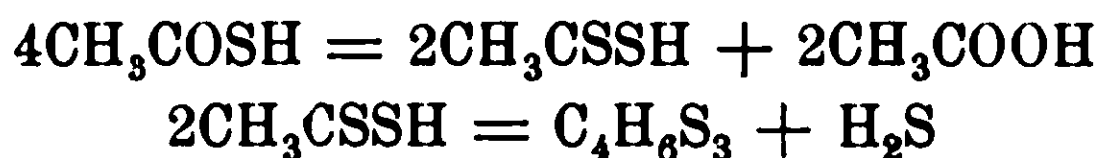
nota di P. CANDIANI.

(*Giunta il 14 gennaro 1895*).

L'azione degli alogeni sopra l'acido tioacetico non è così semplice come a prima vista potrebbe sembrare, poichè invece della formazione dell'acido tioacetico alogenato si ottengono vari prodotti di condensazione causati da reazioni secondarie più o meno complesse.

È notevole la diversità di comportamento dell'acido acetico e dell'acido tioacetico con il bromo. Mentre l'acido acetico all'ordinaria temperatura non reagisce affatto anche per azione della diretta luce solare, l'acido tioacetico reagisce energicamente svolgendo acido bromidrico e lasciando un residuo pecioso dal quale, per compressione tra carta e cristallizzazione dall'alcool, potei isolare una piccola quantità di una sostanza cristallizzata in laminette bianche che fondeva a 224-225^0 e che poi, come vedremo, riconobbi per trisolfuro di etenile.

Il trisolfuro di etenile venne isolato da I. Bongartz [1] trattando l'acido tioacetico con cloruro di zinco; egli fu messo sull'avviso della presenza di questo prodotto di condensazione dal fatto che, facendo passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso una miscela di benzaldeide e acido tioacetico, non si otteneva che una piccolissima quantità di ditiobenzaldeide, mentre per il mercaptano e l'acido tioglicolico la reazione con le aldeidi dava risultati quasi teorici. Il Bongartz spiegava la formazione del trisolfuro di etinile con le seguenti equazioni, colle quali ammetteva la formazione intermedia dell'acido ditioacetico

$$4CH_3COSH = 2CH_3CSSH + 2CH_3COOH$$
$$2CH_3CSSH = C_4H_6S_3 + H_2S$$

Io ho preparato notevoli quantità di trisolfuro di etenile con risultati assai buoni, operando nel seguente modo: metteva in un

[1] Berichte XI, p. 2182.

tubo da chiudere un peso molecolare di acido tioacetico, indi faceva scendere il tubo più piccolo nel più grande in modo che i liquidi non si mescolassero e che solo i vapori di bromo venissero in contatto con l'acido tioacetico, quindi chiudevo alla lampada e lasciavo all'ordinaria temperatura. Dopo 7 ore ordinariamente l'acido tioacetico, che aveva assunto da prima un colore rossiccio, si solidificava in una massa cristallina; lasciandolo più tempo in contatto coi vapori di bromo, quando la massa era solidificata, incominciava ad imbrunire e si aveva notevole perdita per la formazione di quei prodotti resinosi. Aprendo il tubo si svolgeva HBr e solo un leggerissimo odore di H_2S veniva avvertito.

La sostanza così avuta, compressa tra carta sotto il torchio e cristallizzata due o tre volte dall' alcool bollente, è del trisolfuro di etenile purissimo. Col metodo che io ho usato da gr. 5,47 di acido puro si ottengono gr. 2,56 di trisolfuro grezzo: secondo la formola del Bongartz si dovrebbero ottenere gr. 2,70; come si vede dunque il reddito è quasi teorico.

L'azione del bromo però qui non è che un'azione indiretta, perchè il bromo non agisce che per l'acido bromidrico che forma. Mi sono assicurato di ciò sostituendo al bromo il bromuro di fosforo e chiudendo nel tubo, oltre che il tubetto con l'acido tioacetico un altro tubicino più piccolo con acqua la quale, a chiusura finita, si poteva mandare in contatto con il tribromuro di fosforo e svolgere così HBr, senza versare l'acido tioacetico. Si aveva in tal modo l'acido tioacetico in presenza di HBr gassoso sotto pressione. Il risultato fu identico, cioè la solidificazione della massa con formazione del trisolfuro di etenile.

Questo fondeva a 224° e all'analisi diede:

I. Da gr. 0,3016 di sostanza gr. 0,1112 di acqua e gr. 0,3524 di acido carbonico.

II. Da gr. 0,1778 di sostanza gr. 0,8292 di solfato baritico.

III. Da gr. 0,1789 di sostanza gr. 0,8337 di solfato baritico.

Per 100 si ha:

	trovato			calcolato per $C_6H_6S_3$
	I.	II.	III.	
C	31,87	—	—	32,0
H	4,09	—	—	4,0
S	—	64,05	64,0	64,0

Il peso molecolare determinato col metodo crioscopico, adoperando il benzolo come solvente, diede risultati tali che condurrebbero ad ammettere una formula doppia di quella posta dal Bongartz.

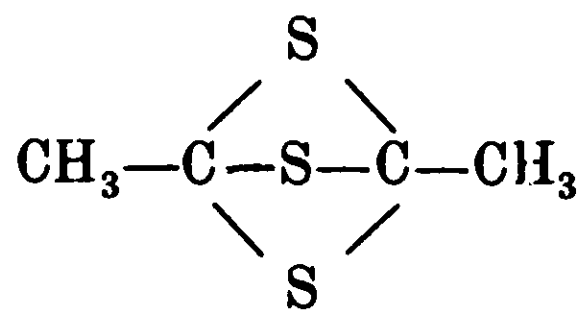
Ecco i risultati delle mie esperienze :

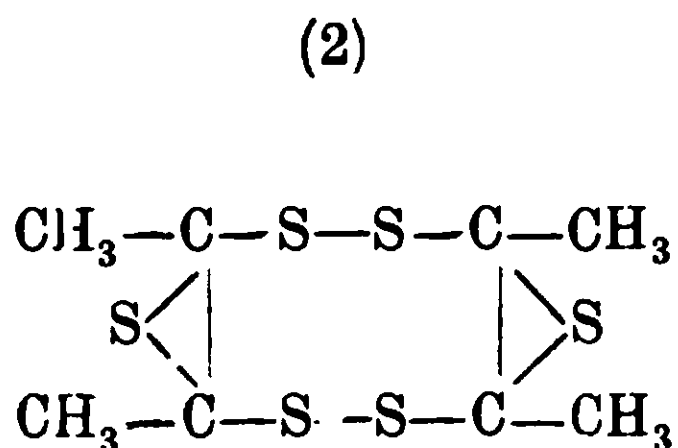
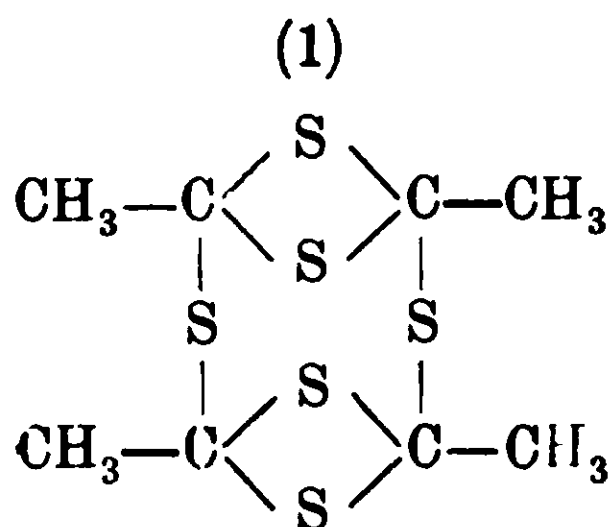
Concentrazione	Abbass. term.	coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare per la formula $C_8H_{12}S_8$
2,2440	0,39	0,1737	52,11
4,0322	0,70	0,1736	52,08
0,9474	0,17	0,1794	53,82
2,1864	0,39	0,1783	53,52
4,1595	0,74	0,1799	53,37

Oltre che con il benzolo ho fatto una determinazione anche con l' acido acetico come solvente con risultati concordanti coi precedenti.

Concentrazione	Abbass. term.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molocolare per la formula $C_8H_{12}S_6$
1,0057	0,14	0,1392	41,76

Dunque il trisolfuro di etenile descritto dal Bongartz non è il vero trisolfuro di etenile ma un polimero di questo corpo, la cui formula di costituzione invece che

```
            S
          /   \
CH3—C—S—C—CH3
          \   /
            S
```

sarà probabilmente una delle seguenti :

```
         (1)                          (2)

          S
CH3—C<       >C—CH3         CH3—C—S—S—C—CH3
    |     S     |              S<|         |>S
    S           S           CH3—C—S -S—C—CH3
    |     S     |
CH3—C<       >C—CH3
          S
```

Onde avere qualche criterio sulla funzione di questi atomi di solfo nella molecola, e per conseguenza sulla struttura di essa, ne ho determinato il potere rifrangente in soluzione benzolica.

Le esperienze vennero fatte con un eccellente spettrometro di Hildebrand di proprietà del prof. Nasini, permettente l'approssimazione di 5″: il peso specifico si riferisce all'acqua a 4⁰ e le pesate furono ridotte al vuoto:

I. Soluzione

trisolfuro di etenile	gr.	11,469
benzolo	„	88,531
soluzione	gr.	100,000

$$d_4^{15,9} = 0,92477$$

per la soluzione trovai:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,51149; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,55309; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,32420$$

Il benzolo impiegato aveva la seguente costante:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,49971; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,56566; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33277$$

per cui si calcola per il trisolfuro di etenile:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,45610 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{d} = 136,83$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,25809 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 77,437.$$

II. Soluzione

trisolfuro di etenile	gr.	9,908
benzolo	„	90,092
soluzione	gr.	100,000

per la soluzione trovai :

$$\mu_{H_\alpha} = 1,51002 \; ; \; \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,55497 \; ; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,32545$$

Il benzolo impiegato era lo stesso della precedente soluzione, per cui si calcola per il trisolfuro di etenile :

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,45781 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 137,34$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,25888 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 77,66.$$

La rifrazione atomica dello solfo che risulta dalla media delle due esperienze, prendendo per il carbonio la rifrazione atomica : per la $n = 5$ e la $n^2 = 2,48$; per l'idrogeno : per la $n = 1,3$, per la $n^2 = 1,04$, sarebbe per

$$n = 13,58 \; ; \; n^2 = 7,53$$

Da questo si vede che il comportamento ottico dello solfo di questo composto è analogo a quello dello solfo di alcuni solfuri e solfidrati organici, quantunque ad essi un po' inferiore, senza però raggiungere il limite inferiore del tiofene, infatti :

	n	n^2
solfidrato di etile	13,80	7,80
solfuro di etile	14,28	8,10
solfidrato di isobutile	13,93	7,82
solfidrato di isoamile	14,0	7,84
tiofene	11,40	6,54 [1]

Oltre a questo fatto è importante il rilevare che anche qui, come nel tiofosgene polimero studiato da G. Carrara, dove c'è un accumularsi di solfo nella molecola, si riscontra un potere rifrangente

[1] R. Nasini e T. Costa.

atomico abbastanza basso, mentre, come aveva fatto notare R. Nasini, dovrebbe avere un esaltamento del potere rifrangente. Questo fatto verrebbe, secondo me, in appoggio alla formula ciclica del trisolfuro di etenile polimero, perchè, come si è visto, lo solfo del tiofene ha un potere rifrangente assai basso.

La reazione fra il bromo e l' acido tioacetico prende un altro indirizzo quando si opera in soluzione nell'etere assoluto e raffreddando il recipiente. L' operazione si fece in un apparecchio a ricadere munito d'imbuto a robinetto. Nel pallone stava la soluzione eterea di acido tioacetico e dall' imbuto si faceva gocciolare lentissimamente e agitando di continuo, il bromo nella proporzione di una molecola dell'uno per una dell'altro: l'etere solvente rappresentava circa il decuplo dell'acido tioacetico impiegato.

La reazione è assai blanda, il bromo in gran parte si scolora, e poscia l' etere comincia a colorarsi in giallo, mentre si separa una sostanza oleosa che poi si scioglie per forte agitazione. Non si svolge che piccola quantità di HBr. Scacciai l' etere con una rapida distillazione e le ultime porzioni vennero evaporate nel vuoto sulla calce, perchè si svolgevano abbondantissimi fumi di HBr. Se si lascia parecchie ore nel vuoto si trova una certa quantità di zolfo cristallizzato nel liquido. Dopo scacciato tutto l'etere, la sostanza oleosa rimasta venne distillata a pressione ridotta e divisa così in tre porzioni bollenti

1ª 75- 80° a 6 mm. di pressione
2ª 80-120° " "
3ª 128-135° " "

La 2ª frazione, che era la più abbondante, venne di nuovo frazionata e si raccolsero due porzioni

1ª 103° a 10 mm. di pressione
2ª 104-106° " "

Di queste frazioni vennero esaminate le seguenti :

1ª bollente a 75- 80° a 6 mm.
2ª " a 103° a 10 mm.
3ª " a 104-106° a 10 mm.

Queste frazioni erano liquide, dense, incolore, la 1ª fumava leggermente svolgendo acido bromidrico, le altre no.

Ecco ora i risultati dell'analisi :

Dalla I[a] porzione bollente a 75-80° ebbi :

Da gr. 0,4754 di sostanza gr. 0,4034 di acido carbonico e gr. 0,1519 di acqua.

Da gr. 0,3655 di sostanza gr. 0,4345 di bromuro di argento e gr. 0,2790 di solfato di bario.

Da gr. 0,4689 di sostanza gr. 0,3520 di solfato di bario.

Dalla II[a] porzione bollente a 103° ebbi :

Da gr. 0,3693 di sostanza gr. 0,3375 di bromuro di argento e gr. 0,4655 di solfato di bario.

Dalla III[a] porzione bollente a 104-106° ebbi :

Da gr. 0,2855 di sostanza gr. 0,3028 di acido carbonico e gr. 0,0985 di acqua.

Da gr. 0,3870 di sostanza gr. 0,1584 di bromuro di argento e gr. 0,9378 di solfato di bario.

Per 100 si ha :

	I.		II.	III.
C	23,42		—	28,92
H	3,55		—	3,83
Br	50,58		38,88	17,39
S	10,48	10,31	17,31	33,27

È evidente la formazione di prodotti bromurati molto instabili, i quali vanno man mano perdendo bromo sotto forma di acido bromidrico durante la distillazione.

Dai risultati dell'analisi della I[a] porzione si calcola la seguente formula p. °/₀ :

	trovato			calcolato per $C_6H_{10}Br_2SO_2$
	I.	II.	III.	
C	23,42	—	—	23,53
H	3,55	—	—	3,27
Br	—	50,58	—	52,28
S	—	10,48	10,31	10,46
O	—	—	—	10,46
				100,00

La seosibile differenza che si riscontra per il bromo è da attribuirsi alla facilità di scomposizione con eliminazione di acido bromidrico.

È probabile che la reazione in questo caso sia da rappresentare con una equazione diversa da quella esposta dal Bongartz; ma la grandissima facilità con la quale queste sostanze si scompongono, dando prodotti sempre meno bromurati, non mi ha permesso di completare lo studio di questa reazione.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Novembre 1894.

Sul peso molecolare del cloruro mercuroso. Risposta a V. Meyer;

di M. FILETI.

(*Giunta il 21 gennaio 1895*).

V. Meyer e Harris pubblicarono nel giugno scorso ([1]) alcune ricerche che discuterò in seguito, in base alle quali questi chimici credono che il calomelano allo stato di vapore sia completamente decomposto in Hg + $HgCl_2$ e quindi, siccome la densità di vapore (che è la stessa per HgCl e pel miscuglio Hg + $HgCl_2$) non può servire come argomento in favore della formola semplice HgCl, e siccome, dicono, non sono stati osservati composti nei quali il mercurio funzioni da monovalente, attribuiscono al cloruro mercuroso la formola Hg_2Cl_2 che tieue conto della bivalenza del mercurio.

Io risposi nel luglio successivo ([2]) ricordando le mie esperienze del 1881 ([3]); avevo allora anzitutto constatato che il calomelano, ridotto in vapore in un'atmosfera di cloruro mercurico non si dissocia, perchè non amalgama un tubo di rame dorato mantenuto alla temperatura ordinaria facendolo attraversare da una corrente di acqua fredda; ne avevo poi determinato, col metodo di Meyer,

([1]) Berichte **27**, 1482.
([2]) Journ. prak. Chemie **50**, 222.
([3]) Gazz. chim. **11**, 341.

la densità di vapore in atmosfera di sublimato, e la avevo trovata corrispondente alla formola HgCl.

Ora il Meyer (1), rispondendo alla mia nota sopra accennata, esprime il convincimento che, il non amalgamarsi dell'oro in presenza dell'eccesso di sublimato, non significa che in quel vapore non vi sia mercurio libero poichè, dice, il mercurio e l'eccesso di sublimato, venendo in contatto del tubo freddo, si ricombinano ricostituendo il calomelano.

L'obiezione avrebbe molta importanza se quel vapore si raffreddasse a poco a poco passando gradatamente per tutti gli stadi di temperatura ai quali il mercurio e il cloruro mercurico si combinano facilmente; ma nel mio apparecchio, che è identico a quello già adoperato dal Debray (2) per dimostrare la dissociazione del calomelano, sono precisamente riprodotte le condizioni dell'apparecchio a tubi caldo e freddo di Deville, poichè il vapore che è in diretto contatto del tubo metallico, si trova bruscamente raffreddato alla temperatura ordinaria. Certamente un tale apparecchio non potrebbe servire a dimostrare la dissociazione di corpi i cui componenti si ricombinino completamente e prontamente a freddo, ma dovrebbe poterci rivelare una eventuale dissociazione del calomelano in presenza di eccesso di sublimato, perchè la combinazione del mercurio col cloruro mercurico (sia anche questo in eccesso) avviene alla temperatura ordinaria in modo molto parziale e difficilmente, specialmente se i due corpi sono allo stato secco. Si aggiunga che qui, secondo Meyer, non si tratta di una piccolissima dissociazione paragonabile a quella dell'acido cloridrico o dell'ossido di carbonio, e quindi di una piccola quantità di mercurio in presenza di un grandissimo eccesso di cloruro mercurico, ma di una decomposizione completa in mercurio e sublimato, ed io non dubito che, se nel vapore vi fosse quella grande quantità di mercurio libero che Meyer ammette, una parte almeno di esso si depositerebbe sull'oro freddo amalgamandolo.

Meyer tentò di dimostrare sperimentalmente che il vapore di mercurio in presenza di eccesso di sublimato, perde la proprietà di amalgamare l'oro freddo; egli ridusse in vapore un miscuglio

(1) Berichte 27, 3143.

(2) Comptes rendus 83, 330.

di gr. 0,02 di mercurio metallico con gr. 0,06 di cloruro mercurico e introdusse nel vapore il tubo di rame dorato e raffreddato. L'oro non si amalgamò e quindi Meyer conchiuse che: " se anche il mercurio adoperato libero in presenza di eccesso di sublimato non intacca l'oro, ciò è naturalmente tanto meno da aspettarsi dal mercurio separato dal calomelano ".

A prima giunta questa esperienza può sembrare decisiva, ma perde ogni valore se si riflette che scaldando mercurio con cloruro mercurico si ottiene calomelano, e che quindi scaldare gr. 0,02 di mercurio eon gr. 0,06 di cloruro mercurico, è lo stesso che scaldare gr. 0,0471 di calomelano con gr. 0,0329 di sublimato. Io avevo invece adoperato 1 parte in peso del primo per circa 2 parti del secondo, sicchè Meyer, lungi dal dimostrare che il mercurio in presenza di vapore di sublimato non amalgama l'oro freddo, ha ripetuto sotto altra forma, confermandola, la mia esperienza, ed ha anche egli dimostrato che, in quelle condizioni, il vapore di calomelano, *e non di mercurio*, non intacca l'oro.

Meyer crede che sia difficile impedire la dissociazione del calomelano anche impiegando una quantità di sublimato maggiore di quella da me adoperata. Secondo me si deve ritenere *a priori* che, tanto nell'ipotesi di Meyer che la dissociazione sia completa, quanto nel caso che sia parziale, la presenza di un eccesso di uno dei prodotti di decomposizione deve almeno diminuire, sia pure in piccolissimo grado, la dissociazione; ciò risulta dall'esame delle equazioni di equilibrio di tali sistemi ed è confermato da numerose esperienze, come quelle di Isambert sul solfidrato e cianuro di ammonio e sul bromuro di fosfonio, di Wurtz sul pentacloruro di fosforo e di Pullinger e Gardner sul cloruro di ammonio. Or, la formola Hg_2Cl_2 richiede per densità di vapore 16,28 e la HgCl e il miscuglio $Hg + HgCl_2$ vogliono 8,14; Mitscherlich, Deville e Troost, Rieth hanno trovato 8,35, 8,21, 8,23, e Meyer e Harris 8,15 e 8,17; io, in presenza di circa due volumi di vapore di sublimato, arrivai allo stesso risultato, perchè ebbi come media di due esperienze concordanti 8,15, mentre che, se la formola fosse Hg_2Cl_2 e se il cloruro mercurico avesse esercitato, come si deve ammettere, qualche influenza sulla dissociazione, avrei dovuto ottenere un valore compreso tra 8,14 e 16.28.

Si può obiettare con ragione che due volumi di vapore di su-

blimato non rappresentano un grande eccesso; ma se anche tale quantità non è sufficiente a rendere insensibile la dissociazione, pure una influenza apprezzabile deve su di essa esercitarla ([1]).

Naturalmente Meyer e Harris, per attribuire al calomelano la formola Hg_2Cl_2 (Dens. di vap. 16,28), debbono necessariamente ammettere che il vapore di questo corpo sia *completamente* dissociato in $Hg + HgCl_2$ (densità di vapore 8,14).

Odling suppose, ma non dimostrò, che la dissociazione sia totale. Debray invece dimostrò ([2]) che tale ipotesi non ha nessun fondamento, e che a 440° il calomelano subisce una piccola decomposizione, la quale resta sempre parziale mantenendo il vapore (in tubo di platino) abbastanza lungo tempo a quella temperatura.

Alla stessa conclusione era prima arrivato Marignac ([3]), misurando il calore latente di volatilizzazione del cloruro mercuroso. Egli operò al disopra di 420° ed abbenchè, a causa delle difficoltà incontrate, i numeri ottenuti nelle diverse esperienze non siano tra loro concordanti, pure sono molto lontani da quelli che si dovrebbero ottenere se la dissociazione fosse completa o molto grande; quindi Marignac concluse che la decomposizione a quella temperatura deve essere *estremamente limitata*.

Le esperienze fatte da Meyer e Harris per giudicare della entità della dissociazione del calomelano, si riferiscono al comportamento chimico del suo vapore e al modo di diffondersi.

In quanto al comportamento chimico, gli autori studiarono l'azione del vapore di calomelano sull'idrato potassico. Scaldarono il calomelano a 240-260° ed introdussero nel vapore un pezzetto di

([1]) Nelle mie esperienze il calomelano e il sublimato erano pesati nello stesso tubicino che introducevo nell'apparecchio a densità di vapore. Non si può ammettere, come pare che Meyer dubiti, che nel breve tempo che dura l'operazione (2 o 3 minuti) i vapori si mescolino con tutta l'aria contenuta nella pera. Diffusione certamente ne avviene, ma nemmeno con vapori molto meno pesanti essa è così rapida, se no la sostanza andrebbe a condensarsi sulle parti fredde dell'apparecchio, o l'eccellente metodo di Meyer non avrebbe potuto incontrare il favore col quale è stato meritamente accolto e applicato. Del resto, se il vaporo si fosse mescolato coll'aria contenuta nella pera, me ne sarei accorto dopo il raffreddamento dell'apparecchio.

([2]) Comptes rendus **83**, 332.

([3]) Archives des sciences physiques et naturelles **33**, 191.

idrato potassico *anch'esso scaldato preventivamente alla stessa temperatura;* immediatamente l'idrato potassico si ricoprì di una crosta di ossido mercurico giallo-rosso, quindi gli autori conchiusero che quel vapore conteneva cloruro mercurico e non cloruro mercuroso poichè, se vi fosse stata solo una piccola quantità di quest'ultimo, il colore oscuro dell' ossido mercuroso avrebbe mascherato o reso impuro il colore giallo-rosso dell'ossido mercurico.

Poteva però sorgere il dubbio che si formasse prima Hg_2O e che questo per l'azione del calore si trasformasse in HgO; onde eliminarlo Meyer e Harris ricoprirono con Hg_2O un pezzetto d'idrato potassico *alla temperatura ordinaria* e lo introdussero in un tubo vuoto riscaldato a 240-260°: al primo momento il colore nero restò inalterato, ma dopo 15-25 secondi diventò giallo a causa della decomposizione dell'ossido mercuroso in $Hg+HgO$. Siccome dunque nella prima esperienza il colore giallo apparve immediatamente e non dopo 15-25 secondi, gli autori conclusero che l'ossido mercurico giallo non si era formato come prodotto di decomposizione dell'ossido mercuroso, ma era il prodotto diretto della decomposizione del vapore di calomelano con l'idrato potassico.

Questa conclusione non mi pare esatta perchè, siccome nella prima esperienza la potassa era stata riscaldata a 240-260° prima di essere introdotta nel vapore di calomelano, e nella esperienza di controllo la potassa e l'ossido mercuroso erano alla temperatura ordinaria quando furono introdotti nel tubo vuoto riscaldato a 240-260°, i 15-25 secondi che si richiesero per l'ingiallimento possono rappresentare il tempo necessario a riscaldare lo strato superficiale del pezzetto di potassa e l'ossido mercuroso alla temperatura di 240-260° alla quale avvenne la reazione nella prima esperienza. In altre parole, nel primo caso l'ossido mercurico si formò immediatamente partendo da corpi già riscaldati a 260°, e nel secondo caso in pochi secondi partendo da corpi freddi; or, io credo che una differenza di pochi secondi nel manifestarsi della reazione in due esperienze fatte *in condizioni diverse di temperatura iniziale*, non giustifichi la conclusione alla quale arrivarono Meyer e Harris, perchè l'ossido mercurico che si ottiene per l'azione dell'idrato potassico sul vapore di calomelano, potrebbe anche essere il prodotto di decomposizione dell'ossido mercuroso formatosi per un solo istante. L'ossido mercuroso è così poco stabile che già a

100° comincia a decomporsi trasformandosi in ossido mercurico giallo ([1]), e certamente non lo si può ottenere, nemmeno per qualche secondo, in una reazione che avviene alla temperatura di 260°.

La diffusione del vapore di calomelano Meyer e Harris la fecero in due modi diversi. In una esperienza operarono senza diaframma, riscaldarono cioè il calomelano per mezz' ora in un pallone a distillazione alla temperatura di 420° e alla pressione di 33 mm., ed osservarono che la parte superiore dell' apparecchio si ricoprì con uno strato di mercurio metallico e che si formò cloruro mercurico. A mio avviso questa esperienza non è decisiva per mettere in evidenza la dissociazione, nè tanto meno l'entità di tale dissociazione, poichè Debray ha dimostrato ([2]) che a 440° il calomelano intacca fortemente il vetro, si produce cloruro del metallo alcalino e si rende libero mercurio.

L'altra esperienza di diffusione Meyer e Harris l'eseguirono mettendo il calomelano in un vaso poroso d'argilla che introdussero in un tubo di vetro riscaldato in bagno metallico a 465°: dopo circa 5 minuti trovarono nella parte superiore, fredda, del tubo esterno un abbondante deposito di mercurio metallico, mentre nell'interno del vaso poroso c'era una considerevole quantità di cloruro mercurico assieme a calomelano inalterato.

Questa esperienza conferma semplicemente, secondo me, il fatto già noto e da nessuno messo in dubbio, che il calomelano allo stato di vapore subisce una dissociazione, ma dalle quantità più o meno rilevanti di mercurio e di sublimato che si formano, non si è autorizzati a giudicare intorno al grado di cotesta dissociazione. Difatti, anche supponendo che la decomposizione alla temperatura dell'esperienza sia piccolissima, se, quando si è stabilito l'equilibrio tra la parte non dissociata ed i prodotti di dissociazione, si toglie per diffusione o con qualsiasi altro mezzo uno di questi ultimi, per es. il mercurio, la dissociazione ricomincia e si arresta solo quando si costituisce un nuovo stato di equilibrio; continuando a toglier via mercurio, altro calomelano si decompone, e così questo corpo può decomporsi anche completamente ad una temperatura alla quale la sua tensione di dissociazione può essere piccolissima.

([1]) Barfoed, Journ. f. prak. Chem. 1888, **38**, 471.

([2]) Comptes rendus **83**, 332.

Deville rende molto chiaramente questo concetto colle seguenti parole (1): " La diffusion ne peut donner jamais que la preuve d'une séparation et ne peut rien prouver, quant à la quantité de matière décomposée dans un mélange où la dissociation commence à s'effectuer. En effet, quelle que soit cette proportion dea matières combinées aux éléments séparés dans un mélange, l'appareil de diffusion amènera toujours une décomposition complète ".

Da tutto quel che precede si può concludere quanto segue:

1° Dalle esperienze di Meyer e Harris non risulta che la dissociazione del calomelano sia completa, ed i fatti conosciuti ci conducono piuttosto ad ammettere una dissociazione parziale; quindi, sia tale dissociazione piccola o grande, il calomelano non può avere la formola Hg_2Cl_2 perchè la sua densità di vapore corrisponde a 8,14 e non è compresa tra questo numero e 16,28.

2° Nè fatti sperimentali nè argomenti incontestabili sono stati addotti da Meyer per dimostrare che il vapore di sublimato non impedisce o non limita la dissociazione del calomelano, ed invece, le considerazioni teoriche, le analogie e l'esperienza portano ad ammettere che, nelle condizioni nelle quali io ho operato, la dissociazione è o nulla o, più esattamente, inapprezzabile; la densità di vapore, determinata in queste condizioni, conduce alla formola HgCl la quale, come ha fatto recentemente e con ragione osservare Ostwald (2) riferendo sulla memoria di Meyer e Harris, tiene conto della monovalenza del ione mercuroso, messa fuori di dubbio dalle esperienze di Nernst e Goodwin.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Gennaio 1895.

---

(1) Leçons sur la dissociation, p. 366.

(2) Zeitschr. physikal. Chem. **15**, 500.

Sulla preparazione della ortobibromoanilina: $[C_6 . NH_2 . H . Br_2 . H_2]$;

nota di W. KORNER.

Delle sei bibromoaniline, previste dalle odierne teorie, una sola è rimasta tuttora ignota, ed è la ortobibromoanilina [1 . 2 . 3] (1), la quale potrà probabilmente essere ottenuta mediante opportune trasformazioni della [1 . 3 , 4]-bibromoanilina che io descrissi sin dal 1874 (2) quale prodotto di riduzione del nitroderivato $C_6NO_2H.Br_2H_2$, avuto nitrando la ortobibromobenzina. Ma per poter impiegare questa bibromoanilina [1 . 3 . 4] quale materiale di partenza a fine di giungere a quella ignota, era anzitutto necessario trovare un metodo semplice e breve, basato sull' impiego di un prodotto commerciale e facilmente accessibile, per la preparazione della prima; perchè la via unica finora conosciuta per ottenerla, e da me descritta nel 1874 , è assai lunga e costosa , e non soddisfa punto, rispetto al rendimento, a causa dei prodotti accessorii che nelle numerose trasformazioni richieste si formano in quantità non indifferenti.

Nell'intento di togliere queste difficoltà ho intrapreso i seguenti esperimenti, che hanno condotto ad un metodo facilissimo per ottenere la sopradetta ortobibromoanilina [1 . 3 . 4] in qualsivoglia quantità, bromurando direttamente la metabromoanilina allo stato di derivato acetilico. Quest'ultimo risulta quantitativamente, scaldando per alcune ore la metabromoanilina (che oggi si trova in commercio) col peso uguale di anidride acetica, e cristallizza dall'acqua bollente, nella quale è difficilmente solubile, in lunghi aghi schiacciati, splendentissimi, del punto di fusione 73 e 74°. La metabromoacetanilide è solubilissima nell' alcool, anche a freddo; si scioglie del pari assai facilmente in etere acetico e in etere, e cristallizza da tutti questi solventi in aghi setacei, fusibili come i cristalli risultanti dall'acqua a 74°.

Per la preparazione della ortobibromoanilina [1 . 3 . 4] si aggiunge, in una sol volta volta, alla ora descritta bromoacetanilide

(1) NH_2 in 1.

(2) Gazz. chim. ital., vol. IV, 370.

(gr. 25), previamente sciolta in acido acetico tiepido (gr. 60), la soluzione di gr. 18,5 di bromo in gr. 30 di acido acetico; si agita, e si espone la miscela, mantenendola tiepida, alla luce solare sino a perfetta scolorazione, che nell'estate avviene io 2 ore circa, mentre nell'inverno richiede un giorno o più. La massa bianca, cristallina risultante (miscela di bibromoacetanilide e di bibromoanilina libera con poca tribromoanilina), aumenta notevolmente dopo aggiunta di acqua; la si raccoglie su filtro, la si lava, e, dopo avervi aggiunto un eccesso di soda caustica, la si sottopone alla distillazione in una corrente di vapor acqueo. Passa un prodotto incoloro, che subito cristallizza e che fonde tra 80 e 84°. Questo, essiccato su carta, si scioglie nella minor quantità possibile di alcool bollente, per ottenere, per raffreddamento della soluzione, cristalli prismatici o tabulari, che dopo torchiati e ricristallizzati una sola volta da alcool o da etere, forniscono la ortobibromoanilina [1 . 3 . 4] allo stato di perfetta purezza. Il rendimento oltrepassa il 90 per cento di quello teorico, e non occorre purificare la metabromoacetanilide, ma basta servirsi del prodotto greggio risultante per il riscaldamento della metabromoanilina con anidride acetica e trattamento successivo con acqua calda.

La bibromoanilina si presenta sotto forma di sottili tavole o prismi incolori, assai solubili in alcool ed etere, specialmente a caldo e meno solubili nella ligroina.

Fonde a 80°,4 e 80°,5, e dà cogli acidi dei sali facilmente cristallizzabili, fra i quali il solfato è uno dei meno solubili.

Il derivato acetilico; $C_6H_3Br_2NHC_2H_3O$ è molto solubile nell'alcool, meno nell'etere e pochissimo nella ligroina. Si presenta cristallizzato da questi solventi sotto forma di aghi riuniti in fasci o di sottili prismi sempre corrosi in modo da non permettere misure cristallografiche.

Fonde a 128°.

Il biacetilico; $C_6H_3Br_2N(C_2H_3O)_2$, che si ottiene dal precedente per l'azione del cloruro di acetile è poco solubile in alcool, dal quale cristallizza per raffreddamento in pagliette splendentissimi fusibili a 208° scomponendosi.

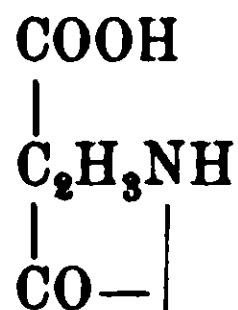
La bibromoanilina descritta, scaldata leggermente con soluzione di etere nitroso in alcool assoluto, svolge violentemente azoto e si trasforma in ortobibromobenzina, che si separa dal prodotto della

reazione, distillandolo nel vapor acqueo, dopo avervi aggiunto un alcali. In altra Nota ritornerò su questa bibromobenzina e sui suoi derivati, che ora sono divenuti facilmente accessibili e meritano un nuovo studio.

Azione del joduro metilico sulla dimetilasparagina;

nota di W. KORNER e di A. MENOZZI.

In una Nota precedente, pubblicata nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (1), abbiamo descritta una dimetilasparagina ottenuta come uno dei prodotti dell'azione della metilammina sugli eteri fumarico e maleico.

Ora abbiamo sottoposto questa dimetilasparagina all'azione del joduro metilico allo scopo di constatare se essa si comporti in modo analogo all'asparagina ordinaria, la quale, come è noto, fu studiata a questo riguardo la prima volta da Griess (2). Questi, trattando l'asparagina con joduro metilico in presenza di potassa, ottenne il sale potassico di un acido della composizione $C_4H_5NO_3$ a cui attribuisce la formula razionale:

Uno studio che di questo acido avemmo occasione di fare ci condusse a stabilire che la sua costituzione sia differente e che esso non sia altro che acido fumarammico. E nel 1883 riferendo intorno all'azione del joduro metilico sulla leucina e sostanze analoghe (3) esponemmo i fatti sperimentali che arrecano la dimostrazione definitiva dell'esattezza del nostro modo di vedere.

Alla medesima conclusione giungevano, ma un anno più tardi, Michael e Wing (4).

(1) Rendiconti Acc. Lincei. Seduta del 2 giugno 1889.

(2) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., XI, 2118.

(3) Rendiconti Istit. Lomb. 1888, seduta dell'11 gennajo.

(4) Journal, American Chemical, VI, 419, 1884.

L' esperimento eseguito sulla dimetilasparagina ha dimostrato che il comportamento di quest'ultima rispetto al joduro di metile in presenza di potassa, è completamente analogo a quello dell'asparagina. Anch'essa ha fornito un acido azotato, che per la sua composizione e sue trasformazioni si deve considerare per acido metilfumarammico.

Il trattamento fu eseguito nel modo solito, facendo agire successivamente sopra una molecola di dimetilasparigina, sciolta in potassa (1 mol.) in presenza di alcool metilico, 3 mol. di joduro metilico e altre 2 mol. di potassa. La reazione comincia già a freddo, con produzione di calore. Alla fine si ottengono tre prodotti: joduro potassico, joduro di tetrametilammonio, che in parte si depositano, ed il sale potassico del nuovo acido.

Il sale potassico contenuto nel liquido, fu separato dagli altri due sali, col portar a secco il liquido stesso, riprendendo poscia il residuo più volte con alcool assoluto, che esporta gli altri prodotti e lascia il sale potassico quasi puro. Si completa la purificazione cristallizzando il residuo da acqua.

Aggiungendo dell'acido cloridrico alla soluzione acquosa di questo sale potassico, il nuovo acido si deposita in cristalli facilmente solubili nell' acqua calda e poco nella fredda. La sostanza fu cristallizzata più volte nell'acqua. Si separa dalla soluzione sotto forma di prismi allungati lucenti, che fondono a 208° C. Sono anidri.

All' analisi l' acido ha dato dei numeri che conducono alla formula $C_5H_7NO_3$.

Gr. 0,2264 di sostanza diedero cc. 22,4 di azoto a 25° C. e sotto 750 mm.

Gr. 0,2565 di sostanza fornirono gr. 0,1470 di acqua e gr. 0,3986 di anidride carbonica.

Da cui si ha per 100:

	trovato	teorico per $C_5H_7NO_3$
C	46,36	46,51
H	5,71	5,43
N	10,89	10,85

Gr. 9,799 di soluzione acquosa satura a 10° C hanno dato un residuo di gr. 0,0581.

Per cui per 100 parti di acqua a 10° sciolgono 0,586 di acido.

Il sale potassico ($COOK . CH . CH . CONH . CH_3$) cristallizza dall'acqua, in cui è molto solubile, sotto forma di prismi trasparenti e splendenti.

L'esame cristallografico di detto sale, eseguito dal dott. Artini, ha dato i seguenti risultati :

Sistema triclino :

$$\alpha = 85^0,32'$$
$$\beta = 94,56$$
$$\gamma = 73,19$$
$$a : b : c = 0,692 : 1 : 0,441$$

Forme osservate :

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{011\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}11\}$$

Cristalli incolori, allungati spesso secondo 001.

Sfaldatura non osservata.

Il sale sodico $COONa . CH . CH . CONH . CH_3$ è molto solubile nell'acqua. Si separa dalla soluzione concentrata in laminette trasparenti che all'analisi hanno dato i seguenti risultati :

Gr. 0,3458 di sale perdettero a 110^0 gr. 0,0008 di acqua.

Gr. 0,3450 di sale essicccato a 110^0 diedero gr. 0,1618 di solfato sodico.

Da cui si ha per cento :

	trovato	calcolato
Na	15,14	15,06

La soluzione del sale potassico non precipita nè con cloruro di bario, nè con acetato di piombo, nè con solfato di rame. Con cloruro di cadmio depone dopo qualche tempo il sale di cadmio, cristallino. Fornisce, col nitrato di argento, anche in soluzione diluita, un precipitato bianco, polverulento amorfo, che non si altera alla luce.

L' etere metilico, ottenuto per l' azione del joduro metilico sul sale argentico, cristallizza in aghi lucenti, assai solubili nell'alcool metilico, meno in etere. Comincia ad alterarsi a 138^0 per fondere completamente a 150^0.

Una determinazione di azoto diede :

Gr. 0,2770 di etere fornirono cc. 22,8 di azoto a 14^{0},5 C. e sotto 762,6 mm. di pressione, corrispondenti a azoto gr. 0,0269.

Da ciò si ha per cento :

	trovato	calcolato
Azoto	9,71	9,79

Per meglio precisare la natura dell'acido ora descritto lo abbiamo fatto bollire con soluzione acquosa di potassa raccogliendo la metilammina in acido cloridrico e trattando indi il distillato, dopo eliminazione dell'eccesso di acido cloridrico, con cloruro platinico. Il sale di platino risultante, per aspetto e solubilità, lo abbiamo riconosciuto pel cloroplatinato di metilammina.

All'analisi ha fornito questi risultati :

Gr. 0,2076 di sale hanno dato gr. 0,0852 di platino.

Da cui si ha per cento :

	trovato	calcolato
Platino	41,04	41,29

D'altra parte il liquido alcalino residuo della distillazione soprasaturato con acido cloridrico ha separato acido fumarico.

Dai quali fatti risulta in modo indubbio che l'acido in questione è realmente acido metilfumarammico.

Il nostro acido pel punto di fusione e per l'abito differisce notevolmente da quello descritto sotto lo stesso nome dal Giustiniani [1], e siccome non rimane dubbio alcuno sulla natura del nostro, quello avuto dal signor Giustiniani, qualora sia stato puro, non può essere acido metilfumarammico, ma deve avere una costituzione differente.

Milano. Laboratorio della R. Scuola di Agricoltura

---

(1) Gazz. chim. XXII, 171.

Presenza della neurina nel sangue;

nota di F. MARINO ZUCO e C. MARTINI.

Da una serie di ricerche eseguite da uno ([1]) di noi sulle capsule surrenali vennero dimostrate le relazioni esistenti fra la neurina e la funzione fisiologica di questi organi. Per completare tale studio era importante sapere se questa base, proveniente certamente dalla decomposizione delle lecitine, si trovi nel sangue circolante, come è stato constatato per l'acido fosfoglicerico. Non era stata riscontrata da alcuno la neurina tra i componenti fisiologici del sangue, quantunque fosse risaputo che dallo svaporamento del siero del sangue si produce trimetilammina, prodotto di dubbia provenienza.

Il problema analitico, che ci siamo proposti di risolvere, era pieno di difficoltà pratiche, sia perchè, come era da prevedersi, la quantità di questo alcaloide venefico circolante nel sangue dovea essere abbastanza piccola, sia sopratutto per la facilità con cui le lecitine, che vi si trovano sempre in grande abbondanza, si sdoppiano. Esse danno delle soluzioni le quali non solo si decompongono per l'azione degli alcali, ma ancora spontaneamente quando siano lasciate in vaso chiuso alla temperatura dell'ambiente per lungo tempo. Difatti molti furono gli insuccessi da noi subiti prima di poter presentare il seguente metodo di separazione della neurina dalle leticine, che noi crediamo risponda perfettamente allo scopo.

Il nostro metodo analitico è fondato sul diverso comportamento coll'acqua e coll'etere dei cloroplatinati della neurina e delle lecitine; la prima fa un sale di platino solubilissimo in acqua, ed insolubile in etere; mentre le seconde danno un sale solubilissimo in etere ed insolubile in acqua.

Anzitutto abbiamo preparato col metodo di Strecker ([2]), partendo dal tuorlo d'uovo, una quantità di lecitina, ed abbiamo potuto con-

([1]) F. Marino-Zucu, " Ricerche chimiche sulle capsule surrenali „. Rendicouti della R. Accademia dei Lincei, 1888. — F. Mnrico-Zuco e V. Dutto, " Ricerche chimiche sul morbo Addison „. Bollettino della R. Accademia medica di Roma, 1890-1891, fascicolo IV.—Francesco e Sante Marino Zuco, " Ricerche sul morbo di Addison „. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1892.

([2]) Annalen der Ch. und Ph. t. CXLVIII, p. 80.

statare, che il cloroplatinato di essa è solubilissimo in etere, ed insolubile in acqua non solo, ma che quando detto sale si trova emulsionato con l'acqua, l'etere lo estrae completamente, separandosi molto rapidamente e bene lo strato acquoso da quello etereo. Inoltre abbiamo riconfermato il fatto già notato da Stecker [1], che cioè le soluzioni eteree di cloroplatinato di lecitina, lasciate a se stesse, a poco per volta spontaneamente si decompongono, precipitando una polvere giallognola di cloroplatinato di neurina. Però questa decomposizione, come noi verificammo più volte, è lentissima, e solo abbiamo potuto osservare un leggero intorbidamento dopo cinque o sei giorni, dacchè una soluzione eterea di cloroplatinato al 5 $^0/_0$, acida per acido cloridrico e contenente un eccesso di cloruro di platino, era abbandonata a se stessa alla temperatura di 15 a 20°.

Quando ad una soluzione eterea di lecitina contenente neurina si aggiunge un eccesso di soluzione eterea di cloruro di platino acida per acido cloridrico, si forma subito un precipitato bianco giallognolo di cloroplatinato di neurina, mentre il cloroplatinato di lecitina rimane in soluzione nell'etere. Però la separazione praticamente è difficilissima, stantechè il precipitato viene così emulsionato, che le filtrazioni riescono lunghissime e stentate. Invece se la precipitazione si pratica in un imbuto a rubinetto, e vi si aggiunge dell'acqua e si agita, il sale di neurina si scioglie completamente nell'acqua e quello di lecitina nell'etere, e i due strati si separano nettamente e rapidamente. Si separa lo strato acquoso, e si agita a più riprese con nuovo etere, finchè il solvente viene incoloro: in questo modo tutta la lecitina è separata.

Per dimostrare che neppure una traccia di lecitina era rimasta disciolta nell'acqua, abbiamo coll'idrogeno solforato eliminato il platino dalla soluzione acquosa, svaporato il liquido a bagno maria, e dopo l'aggiunta di carbonato sodico e nitro abbiamo calcinato il residuo sino a fusione tranquilla; eseguendo quindi sulla massa la ricerca dell'acido fosforico, si ebbero risultati completamente negativi.

Un altro fatto degno di nota circa il comportamento delle soluzioni eteree di cloroplatinato di lecitina è il seguente: se ad una

(1) Annalen d. Chem. u. Pharm. t. CXLVIII, p. 81.

soluzione eterea si aggiunge poco alcool, il sale continua a rimanere in soluzione; però mano mano che la proporzione di alcool aumenta, il cloroplatinato incomincia a depositarsi, sino a completa precipitazione. Però se vi si aggiunge dell'acqua sino ad avere una separazione dello strato acquoso-alcoolico dall'etereo, e si agita, ripetendo il trattamento con altro etere, tutto il sale di lecitina passa in questo solvente di nuovo, e il liquido acquoso-alcoolico non contiene traccia di lecitina, come abbiamo potuto constatare ripetendo il saggio come sopra.

Ottenuti questi risultati soddisfacenti colla lecitina e neurina pure, abbiamo presi 3 litri di sangue di bue, appena uscito dalla giugulare, e introdotto in una grossa bottiglia, mantenuta fredda e contenente 6 litri di miscuglio alcoolico-etereo, fatto nella proporzione di 1 : 2; il tutto fu agitato molte volte, mantenendolo sempre freddo, finchè si ottenne un magma fioccoso pesante in fondo alla bottiglia ed una soluzione limpida leggermente colorata in giallo. In questo liquido alcoolico-etereo appena filtrato introducemmo un eccesso di soluzione eterea di cloruro di platino acida per acido cloridrico, che produsse un leggero precipitato. Quindi si aggiunse allo stesso liquido tanta acqua fino ad avere la separazione dell'etere, e si agitò fortemente; separato l'etere intensamente colorato, aggiungemmo nuovo etere a più riprese, finchè questo nou si colora più : tutta l'operazione fin qui descritta non durava più di due o tre ore. In questo modo l'etere asportava la lecitina, che potemmo separare e constatare, e nel liquido acquoso alcoolico rimase la neurina.

Prima di ricercare nel liquido acquoso-alcoolico la neurina, una parte della soluzione, privata del platino con l'idrogeno solforato, servì alla ricerca dell'acido fosforico, come precedentemente abbiamo descritto, ottenendosi risultato completamente negativo; quindi potevamo esser certi che la neurina, contenuta nel liquido acquoso, non proveniva da decomposizione di lecitine.

Il liquido acquoso, dopo eliminato l'alcool per distillazione, fu trattato a caldo con idrogeno solforato, liberato per filtrazione dal solfuro di platino, concentrato a bagno maria e trattato con un eccesso di ossido di piombo di recente precipitato. Il liquido separato dal precipitato piombico, leggermente acidificato con acido cloridrico, fu trattato con idrogeno solforato per liberarlo dalla

piccola quantità di piombo rimasto disciolto, quindi svaporato a bagno maria.

Si ottenne un residuo sciropposo, colorato in giallo-rosso, il quale dava col joduro di bismuto e potassio un precipitato rosso-ranciato cristallino, col joduro di mercurio e potassio un precipitato fioccoso bianco-giallognolo, col cloruro di oro un precipitato giallo cristallino, solubile nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento cristallizzava il sale. Tutto il cloridrato fu trattato con un leggero eccesso di cloruro di oro, ed il precipitato ottenuto fu spremuto in un filtro a pressione, sciolto in acqua calda e decomposto con idrogeno solforato: la soluzione del cloridrato fu di nuovo svaporata, prima a bagno maria e poi nel vuoto. Si ebbe così un cloridrato cristallizzato quasi incoloro e molto deliquescente. Si preparò di nuovo il sale d'oro, il quale, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, si presentava di bello aspetto, di color giallo vivo, cristallizzato in belli aghetti, e riscaldato dava marcato odore di trimetilammina: all'analisi si ottenne il seguente risultato:
Gr. 0,3030 di sale di oro hanno dato di Au gr. 0,1341.

	trovato per %	calcolato per $C^5H^{14}AzOAuCl^4$
Au	44,25	44,24

Ripetemmo più volte su nuovo sangue queste esperienze, che ci fornirono dati conformi ai precedenti.

Dai risultati quindi ottenuti possiamo dedurre che esiste nel sangue allo stato normale la neurina, come l'acido fosfoglicerico, entrambi quali prodotti di decomposizione delle lecitine, e che degli organi speciali hanno la funzione di trasformare questa base venefica, che accumulandovisi certamente diventerebbe letale all'organismo stesso.

Sopra un nuovo alcaloide contenuto nel caffè;

nota di PIETRO PALADINO.

La straordinaria estensione dell'uso del caffè e le molteplici sostanze che esso contiene, fecero convergere su questo prodotto gli

studii di numerosi sperimentatori, tanto che pochi sono i prodotti commerciali che furono così estesamente studiati e che hanno letteratura così estesa.

Il componente principale trovato finora nel caffè ed il più importante fisiologicamente è la *caffeina*, alcaloide fortemente azozato, al quale si attribuiscono le proprietà più importanti di questo seme.

Studiando l' infuso di questa droga, ho potuto accorgermi che dopo aver eliminato completamente coi solventi la caffeina, il liquido dava ancora abbondantemente precipitato coi reattivi generali degli alcaloidi, per cui sospettai la presenza di qualche base non asportabile coi solventi.

Intrapresi allora la ricerca di questa sostanza, e riuscii ad isolare in discreta quantità un nuovo alcaloide, che ha reazioni e proprietà fisiche e fisiologiche completamente differenti da quelle della caffeina. Darò a questo alcaloide il nome di *coffearina.*

Dopo varii tentativi ho trovato che il metodo il quale più si adatta allo scopo della estrazione di questo alcaloide è il seguente:

Si fa bollire prolungatamente il caffè crudo, frantumato il più finamente possibile, in dieci volte il suo peso di acqua resa alcalina con latte di calce, ripetendo la ebollizione del caffè bene spremuto in altra acqua onde esaurire completamente la sostanza.

I liquidi ottenuti dalle varie estrazioni unitamente a quelli residui delle torchiature del caffè, si filtrano su tela e si trattano con acetato basico di piombo fino a precipitazione completa. Si concentra, dopo filtrazione su tela e si precipita l'eccesso di piombo con acido solforico, togliendo con una filtrazione su carta il solfato di piombo formatosi.

Il liquido limpido e nettamente acido così ottenuto [1], viene concentrato a piccolo volume ed esaurito completamente con cloroformio, per estrarne tutta la caffeina; continuando ad estrarre fino a tanto che l'ultima estrazione del cloroformio non lasci alcun residuo dopo evaporazione (bastano in generale dieci o dodici estrazioni con cloroformio; estraendo invece con benzina, occorre crescere di molto il numero delle estrazioni).

[1] Se il liquido riesce molto colorato, conviene ripetere la precipitazione coll' acetato di piombo e la conseguente spiombatura.

La soluzione privata in tal modo di caffeina, viene scaldata a bagno maria dopo aggiunta di un eccesso di acido solforico, concentrando fino a denso siroppo e fino ad evaporazione completa dell'acido acetico, diluendo il liquido e riconcentrando più volte per iscacciare meglio tutto l'acido acetico.

Per la separazione dell' alcaloide ho seguito il metodo proposto dal prof. F. Marino Zuco per l' estrazione della crisantemina dal crisantemo (1).

A questi io debbo moltissimo per la riuscita del lavoro, e tengo a dichiarargli qui la mia riconoscenza per avermi permesso di eseguirlo nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Genova da lui diretto, e per gli schiarimenti e consigli di cui mi fu largo e che valsero a condurmi ad un esito soddisfacente.

Il metodo usato è il seguente:

Cacciato come sopra fu dettó tutto l' acido acetico, si riprende con acqua la massa siropposa, si separano colia filtrazione le sostanze insolubili depositatesi e si decolora il liquido scaldandolo a bagnomaria con nero animale e filtrandolo.

Il liquido così decolorato si diluisce con molta acqua e, dopo raffreddamento completo, si precipita col reattivo di Dragendorff, avendo cura di versarlo a poco a poco, rimescolando continuamente e per un certo tempo, fino a tanto cioè che il precipitato fioccoso diventi cristallino.

Si separa quindi per filtro il precipitato ottenuto, si spreme e si lava alla pompa, si sospende in acqua distillata e si decompone con una corrente di acido solfidrico a freddo, ajutaudo infine la decomposizione scaldando a bagnomaria.

Si separa per filtrazione il liquido, che viene poi scaldato a bagnomaria per scacciare l'acido solfidrico rimastovi, si neutralizza con carbonato di piombo l' acido jodidrico libero contenutovi e si filtra alla pompa.

Si ripete una o più volte la precipitazione col reattivo di Dragendorff, fino a tanto che il precipitato del joduro doppio di alcaloide e di bismuto si presenti cristallino e di bello aspetto.

Il liquido limpido proveniente dalla decomposizione del joduro

(1) F. Marino Zuco, " Sopra nn nuovo alcaloide estratto dal crisantemo ". Roma, tipografia della R. Accad. dei Lincei, 1891.

doppio, una volta liberato col carbonato di piombo dall' acido jodidrico libero, viene concentrato a bagnomaria, vi si aggiunge a caldo tanto ossido di argento che basti ad eliminare tutto lo jodio. Si filtra il liquido, vi si aggiunge una quantità di acido cloridrico tale che sia sufficiente per trasformare tutta l' alcaloide in cloridrato; si separa per filtrazione la soluzione del cloridrato stesso e si concentra in piccola capsula fino a pellicola.

Il cloridrato di questo nuovo alcaloide si rapprende in una massa cristallina perfettamente incolora.

Per purificarlo si lava più volte con alcole assoluto bollente, nel quale è quasi insolubile, decantando ogni volta l' alcool dopo raffreddamento ed infine si fa cristallizzare in alcool diluito.

Dopo ripetute cristallizzazioni si ottiene un cloridrato cristallizzato in piccoli aghetti, perfettamente incolori, inalterabili all'aria ed alla luce e solubilissimi in acqua.

Questo sale cristallizza con una molecola di acqua. Riscaldato a 110^0 non perde la sua acqua di cristallizzazione; a 110^0 la perde completamente e riscaldato anche al disopra dei 120^0 non perde traccie di acido cloridrico. Fonde a 180^0 decomponendosi profondamente.

L'analisi del cloridrato ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,4244 di cloridrato dell' alcaloide hanno dato di anidride carbonica gr. 0,7958 e di acqua gr. 0,2095.
Gr. 0,3466 hanno dato cc. 25,10 di azoto, T=18^0.4, P=756,4.
Gr. 0,3069 hanno consumato cc. 9,35 di nitrato d'argento $^N/_{10}$.
Gr. 0,3069 scaldati a 110^0 perdono gr. 0,0157 di acqua di cristallizzazione.

II. gr. 0,4283 di cloridrato hanno dato di anidride carbonica gr. 0,8184 e di acqua gr. 0,2184.
Gr. 0,3005 hanno consumato cc. 9,13 di nitrato d'argento $^N/_{10}$.
Gr. 0,3119 hanno consumato cc. 9,43 di nitrato d'argento $^N/_{10}$.
Gr. 0,3119 scaldati a 110^0 perdono gr. 0,0168 di acqua di cristallizzazione.
Gr. 0,4199 scaldati a 110^0 perdono gr. 0,0229 di acqua di cristallizzazione.

III. gr. 0,3387 hanno dato gr. 0,6300 di anidride carbonica e gr. 0,1720 di acqua.

IV. gr. 0,3300 hanno dato gr. 0,6180 di anidride carbonica e gr. 0,1656 di acqua.

	trovato p. %					media delle analisi	calcolato per $C^{14}H^{17}N^{2}O^{4}Cl+H^{2}O$
C	51,13	50,92	50,72	—	51,07	50,96	50,83
H	5,48	5,53	5,64	—	5,58	5,56	5,74
N	8,33	—	—	—	—	8,33	8,47
Cl	10,85	10,82	--	10,73	—	10,80	10,74
Aq	5,38	5,11	—	5,45	—	5,31	5,44

Aggiungendo ad una soluzione di cloridrato di alcaloide purissimo un eccesso di soluzione di cloruro di platino e concentrando la soluzione, si ottiene il cloroplatinato in bei cristalli, a forma di prismi allungati e di color rosso ranciato, solubili in acqua fredda, solubilissimi in acqua calda, dalla quale soluzione si separano nuovamente per raffreddamento.

Il cloroplatinato fu purificato con ripetute cristallizzazioni e seccato nel vuoto. Non contiene acqua di cristallizzazione ed ha dato all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,7353 di cloroplatinato hanno dato gr. 0,6605 di anidride carbonica e gr. 0,16775 di acqua.

Gr. 0,3631 hanno dato cc. 13,2 di azoto T=22°, P=755,1.

Gr. 0,3021 hanno dato gr. 0,0861 di platino.

II. gr. 0,6346 hanno dato gr. 0,5738 di anidride carbonica e gr. 0,1517 di acqua.

Gr. 0,3487 hanno dato gr. 0,0994 di platino.

	trovato per %		media delle analisi	calcolato per $C^{14}H^{16}N^{2}O^{4}PtCl^{6}$
C	24,65	24,49	24,57	24,51
H	2,65	2,53	2,59	2,62
N	4,18	—	4,18	4,88
Pt	28,50	28,50	28,50	28,36

Trattando il cloridrato con ossido di argento, si mette in libertà l'alcaloide.

Questo è solubilissimo in acqua ed in alcool diluito. Dall'alcool concentrato cristallizza in aghi sottili ed incolori. Esposto all'aria, assorbe umidità e col tempo si rende deliquescente. Esposto alla luce ed all' aria secca imbrunisce alquanto prendendo prima una

colorazione rosea. Fonde a 140° decomponendosi profondamente e senza sublimarsi. La sua soluzione ha reazione leggermente alcalina e non ha potere rotatorio. Non dà affatto le reazioni caratteristiche della caffeina e della teobromina e reagisce con tutti i reattivi generali degli alcaloidi.

La soluzione del cloridrato dà col joduro doppio di bismuto e di potassio un precipitato rosso-ranciato fioccoso che diventa in seguito cristallino.

Con joduro di mercurio e potassio dà un precipitato bianco-giallastro fioccoso.

Con acido picrico non precipita.

Con acido tannico dà un precipitato bianco, fioccoso.

Con cloruro mercurico non dà precipitato e concentrando fortemente la soluzione cristallizza il composto mercurico che è solubilissimo in acqua.

Con cloruro di platino dà un precipitato cristallino giallo-ranciato.

Col cloruro d'oro dà un precipitato cristallino giallo-ranciato che si scioglie a caldo senza riduzione e dopo raffreddamento ricristallizza.

L'analisi dell'alcaloide puro ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,1902 di coffaerina hanno dato gr. 0,4231 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2864 hanno dato gr. 0,6352 di anidride carbonica e gr. 0,1457 di acqua.

Gr. 0,1994 hanno dato cc. 17,8 di azoto: T=21°,9; P=760°,22 (t = 24°,4).

III. gr. 0,2422 hanno dato gr. 0,5309 di anidride carbonica e gr. 0,1270 di acqua.

	trovato per %			media delle analisi	calcolato per $C^{14}H^{16}N^{2}O^{4}$
C	60,67	60,67	60,79	60,64	60,87
H	—	5,65	5,82	5,74	5,80
N	—	10,10	—	10,10	10,14

Quantunque sembri a prima vista che la formola della coffearina $C^{14}H^{16}N^{2}O^{4}$ possa semplificarsi in $C^{7}H^{8}NO^{3}$, pur tuttavia non

è così, perchè, come risulta dall'analisi del cloridrato, per la formula $C^{14}H^{16}N^{2}O^{4}$ si ottiene una quantità di cloro corrispondente ad un atomo solo.

Le indagini istituite allo scopo di sceverare l'azione fisiologica di questo nuovo alcaloide (1), non sono ancora abbastanza numerose perchè io possa trarne delle conclusioni recise. Nelle rane questa sostanza agisce con sufficiente intensità e tanto che bastano gr. 0,2 per uccidere l'animale. La morte è preceduta da tutti i sintomi corrispondenti ad un'azione narcotica, ad un'azione che si esercita sopra la eccitabilità dei centri nervosi. I nervi motori mantengono fino alla fine inalterata la loro capacità di reagire agli stimoli.

Per contro lo stesso alcaloide inoculato nella quantità di gr. 0,8 e nello spazio di un' ora in un *mus decumanus* albino e di media grandezza, non ha dato entro due ore alcun risultato evidente, eccettuato un leggero torpore.

Sto attualmente continuando lo studio di questo alcaloide.

Genova. Laboratoio di Chimica farmaceutica della R. Università.

Sull' essenza di cannabis indica;

nota di G. VIGNOLO.

L'essenza di cannabis indica fu studiata per la prima volta dal Personne (2), secondo il quale è costituita da " un liquido oleoso, " assai fluido, più leggiero dell'acqua, di color d'ambra carico, di " odore caratteristico di canapa. A 12 o 15^{0} si congela e prende " una consistenza butirracea dovuta alla produzione di una quan- " tità di cristalli. L' essenza bruta consta di un miscuglio di due " idrocarburi, i quali, non si possono separare l'uno dall'altro che " con infinite precauzioni. L'uno dei due, il *cannabene*, è liquido, " incolore; la sua formola è: $C^{36}H^{20}$. La sua deusità di vapore

(1) Queste prime indagini furono eseguite nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Genova.

(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, ser. III, XXXI, Paris 1857.

" teorica è uguale a 7,98, per quattro volumi, ed a 8,79, per espe-
" rienza. Il suo punto di ebullizione a 760^{mm} sembra essere situato
" tra 235 e 240°. Nel vuoto bolle tra 90 e 95°. L'altro idrocar-
" buro ha per formula $C^{12}H^{24}$; cristallizza dall'alcool sotto forma
" di squamette di lucentezza grassa e di odore debolissimo di ca-
" napa. Sarebbe l'*idruro cannabene* contenente per cento: Carbonio
" 84,02 — Idrogeno: 15,98 „. Inoltre secondo il Porsenne, il cannabene: costituisce il principio attivo al quale è dovuta l'azione fisiologica della canapa indiana.

Le cognizioni che si riferiscono all'essenza di cannabis indica riportate dalle opere più recenti, si limitano ai lavori di Personne.

Nel 1880-81 Valente (¹) studiò l'essenza estratta dalla cannabis sativa, di provenienza italiana, indicando come costituente principale un sesquiterpene più leggiero dell'acqua, di odore gradevole, solubile nell'alcool, etere, cloroformio. La densità a 0° di questo idrocarburo è uguale a 0,9299. Il potere rotatorio specifico è $(\alpha) = -10,81$, per la luce gialla. L'acido cloridrico gassoso produce con essa un cloridrato cristallizzabile. Identici risultati ottenne il Valente dall'essenza delle piante maschili della cannabis gigantea, coltivata nell'orto botanico di Roma da semi provenienti dalle Indie. A quest'ultima circostanza verisimilmente si deve se il Beilstein, dopo aver accennato nel suo trattato (²) all'olio essenziale della cannabis sativa, riferisce che il sesquiterpene studiato da Valente si trova anche nella cannabis indica; mentre l'essenza ora studiata pur avendo una formola centesimale simile a quella del Valente, differisce completamente da essa.

Essendo a mia disposizione una discreta quantità di essenza ricavata dalle cime fiorite di canapa indiana, utilizzata per ricerche sugli alcaloidi, ho creduto conveniente di riprenderne lo studio.

La varietà di canapa adoperata è quella contraddistinta coi nomi di: ganja, guaza, quinnab (³). Questa droga è costituita per la maggior parte dai ramoscelli fioriti o fruttificati delle piante femminee, e fu provveduta dalla Casa Erba di Milano.

L'estrazione dell'olio essenziale fu praticata per distillazione in

(¹) Gazz. chim. ital., vol. X e XI, 1880-81.

(²) F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, vol. III, pag. 801. Hamberg und Leipzig 1890.

(³) V. F. A. Flückiger et D. Hanbury, " Histoire des drogues d'origine végétale „. Paris 1878.

forte corrente di vapore d'acqua, separandolo per fiorentino. Le acque distillate ne sciolgono in discreta quantità e posseggono marcatissimo l'odore delle cime fiorite contuse. Estratta tutta quanta l'essenza coll'etere, e ricuperato il solvente per distillazione, si ridistilla per due volte successive in corrente di vapore d'acqua.

Nell'ultima estrazione si filtra per carta la soluzione eterea, deacquificata per lunga digestione sul cloruro di calcio fuso di recente. Eliminato completamente il solvente, si mantiene ancora per una mezz'ora sul bagnomaria e quindi si rettifica nel vuoto. Alla pressione di 15 mm. bolle a 140°.

L'essenza greggia si presenta sotto forma di liquido mobile, di odore aromatico. Mantenuta per più di un'ora a —18° non congela anche se agitata di frequente (1). Il suo punto di ebullizione è situato tra 248 e 268°. Si sottomise allora l'essenza alla rettificazione sul sodio metallico, operando prima a freddo e successivamente a caldo. Il sodio reagisce energicamente con effervescenza, mentre sul fondo del palloncino si depone una sostanza gelatinosa di color giallo-bruno. A reazione compiuta si rettifica nel vuoto. Si rinnovano così i trattamenti finchè il liquido ottenuto non sia perfettamente limpido ed incolore, e non venga più attaccato dal sodio. In tali condizioni bolle a 256° a pressione ordinaria, e distilla senza lasciare residuo. Ripetuto parecchie volte il processo sopra differenti quantità di essenza, proveniente da estrazioni diverse, si ottennero sempre gli stessi risultati e lo stesso punto di ebullizione.

Il residuo giallo-bruno, che rimane nel matraccio coll'eccesso di sodio impiegato, ritiene un odore acutamente aromatico che ricorda quello dell'essenza greggia. Evidentemente l'essenza contiene disciolta una certa quantita di stearoptene, il quale rimane fissato sotto forma di composto sodico, nel residuo della rettificazione. Dello studio di stearoptene mi occuperò in seguito. Per ora intanto interessa notare il fatto che l'essenza greggia passa abbondantemente in distillazione, ad una temperatura inferiore a quella dell'ebullizione dell'essenza dopo la rettificazione sul sodio

(1) Dall'essenza raffreddata a 12 o 15° Personne separò l'idrocannabene. Una sostanza avente caratteri di idrocarburo, e della quale mi riserbo lo studio, è stata da me separata dall'estratto alcoolico di cannabis indica mediante cristallizzazioni frazionate con alcool assoluto bollente. Di questa sostanza non ho potuto avere indizio alcuno nell'essenza.

per la conseguente eliminazione dello stereoptene. Ora è noto che le essenze ossigenate e gli stereopteni bollono in generale ad una temperatura inferiore a quella dei sesquiterpeni. Che infine vi debba essere contenuto un composto ossigenato, lo rendono manifesto i risultati di una serie di analisi eseguite prima di avere ottenuta la sostanza allo stato di completa purezza.

L'essenza rettificata sul sodio costituisce un liquido limpido, mobile, incoloro. L'odore è gradevole, ma meno aromatico di quello dell'essenza greggia e ricorda quello del terebene. Bruciando, sviluppa un odore che ricorda lo stesso composto. Esposta all'aria in istrato sottile ed in luogo soleggiato, in meno di due giorni è completamente resinifioata e diventa solida. Si scioglie in discreta quantità nell'acqua. È solubilissima nel cloroformio, etere, benzolo, etere acetico, acetone, acido acetico glaciale, solfuro di carbonio e nell'alcool assoluto. La sua densità, determinata con picnometro Sprengel è uguale a $0^0,897$ a $15^0,3$. Il punto di ebullizione si mantiene costante a 256^0. Grammi 2,4739 d'essenza, disciolti nel cloroformio fino a completare 25 cc. di soluzione, per un tubo di 20 centimetri di lunghezza, danno al polarimetro Laurent una deviazione di gradi 0,25, a sinistra.

Come tutti i terpeni, l'essenza di cannabis indica si colora in rosso-bruno per l'azione dell'acido solforico concentrato.

Offre nettissima anche la reazione di Riban : una perla di tricloruro di antimonio si colora, in contatto di alcune goccie d'essenza, in un bel giallo e subito dopo in rosso.

È attaccata vivamente dal bromo con sviluppo di acido bromidrico formando un composto solido. Non forma però il cloridrato cristallino quando si faccia passare a saturazione acido cloridrico secco sull'essenza disciolta nel doppio volume di etere e si svapori il solvente.

Trattata la soluzione di una piccola quantità di essenza in grande eccesso di cloroformio con poco acido solforico concentrato, si ha una leggiera tinta verde da principio, che per agitazione e lungo riposo si fa bleu-indaco, volgendo poi al rosso per riscaldamento. Questa reazione è speciale dei sesquiterpeni.

L'analisi elementare diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2195 di sostanza danno gr. 0,2354 di acqua e gr. 0,7099 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2128 di sostanza danno gr. 0,2291 di acqua e gr. 0,6875 di anidride carbonica.

HI. gr. 0,2397 di sostanza danno gr. 0,2291 di acqua e gr. 0,7726 di anidride carbonica.

Per cui si ha in 100 parti :

		trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	media	$(C^5H^8)^n$
C =	88,20	88,01	87,91	88,04	88,24
H =	11,91	11,96	12,00	11,96	11,76
	100,11	99,97	99,91	100,00	100,00

Fu determinata eziandio la densità di vapore coll' apparecchio di V. Meyer, modificato dal prof. Valente, operando in atmosfera d'idrogeno. Il riscaldamento fu operato col vapore di fenilamina, la quale bolle a 310°. I risultati furono i seguenti :

Sostanza grammi	= 0,1046
Volume del gas in cc.	= 11,3
Temperatura	= 15°
Pressione atmosferica	= 763,5

Donde il rapporto :

trovato	calcolato per $C^{15}H^{24}$
7,6	7,1

I risultati dell'analisi elementare, la densità di vapore ed anche le reazioni, stabiliscono che l'essenza di cannabis indica è costituita da un sesquiterpene. Con tale conclusione concorda pure il punto di ebullizione dell'essenza, la quale bolle a 256°; mentre è risaputo che i limiti del punto di ebullizione dei sesquiterpeni oscillano tra 249 e 260°. Tutti questi fatti pertanto confermano come l'essenza di cannabis indica sia un sesquiterpene accompagnato da uno stearoptene, del quale mi riserbo lo studio, e che il cannabene trovato dal Personne certamente doveva essere una mescolanza.

La piridina dei prodotti della torrefazione del caffè;

di A. MONARI e di L. SCOCCIANTI.

(*Giunta il 25 gennaro 1895*).

Dopo che Anderson trovò la piridina nei prodotti oleosi della distillazione secca delle ossa, questa man mano fu ottenuta per azione pirogenica da varie sostanze complesse animali e vegetali azotate; così fu riscontrata anche nel fumo del tabacco.

Fino ad ora però, per quanto noi sappiamo, nessuno aveva constatato la sua presenza nei prodotti della torrefazione del caffè. Non ne fa neppure menzione il Bernheimer ([1]), che più di tutti ha curato questo studio; egli trova invece fra parecchi altri prodotti, le basi trimetilamina e monometilamina.

Occupandoci noi continuamente dell'esame degli alimenti e delle bevande, siamo voluti pure entrare in queste ricerche sul caffè, a nostro parere, incomplete; ma per ora, come comunicazione preventiva, che interessa l'igiene alimentare, non riferiamo che della sola piridina formatasi dalla torrefazione del medesimo, tanto più che ci ha colpiti la non indifferente quantità ricavata, riserbandoci in seguito lo studio di tutti gli altri prodotti.

Preparammo il materiale da lavoro torrefacendo alla temperatura di 260^0 circa, dodici chilogrammi di caffè Moka, e condensando col raffreddamento tutti i prodotti che se ne ricavano.

Il distillato si presenta con una parte solida ed una liquida. Questa, separata per filtrazione, ha l'aspetto di un soluto limpido, incoloro, che va man mano imbrunendosi all'aria; emana odore intensissimo di caffè torrefatto e ne ricorda insieme un altro indefinibile. Ha una densità di molto superiore a quella dell'acqua. Saturando questo liquido con carbonato di potassio anidro e raffreddando fortemente, lascia separare alla superficie, dapprima una poltiglia voluminosa di colore gialliccio che imbrunisce all'aria, e poscia un olio che emana odore caratteristico ed acutissimo di piridina o di basi piridiche.

Si ebbe da 60 a 70 cmc. circa di quest'olio. Separato, imbrunisce

([1]) Wiener Akadem, Berichte, 1881, II, § 1082.—Monatshefte für Chemie, I Band, 1881, § 456.

pure all' aria; essiccato con cloruro di calcio fuso, resinifica in parte.

Distillato nel vuoto incomincia a bollire verso i 110°; furono raccolti 40 cmc. circa fino alla temperatura di 130°. Si nota che la maggior parte del distillato passa fra i punti 113 e 118°. Si fece ancora una seconda distillazione frazionata, e si ebbe allora un liquido bollente (colonna nel vapore) a 114°,9 alla pressione ridotta a zero di 758,25 mm.

Questo è mobilissimo, perfettamente limpido ed incoloro e non si altera alla luce, emana odore caratteristico e penetrante di piridina. Ha reazione fortemente alcalina e si dimostra azotato al saggio qualitativo.

Neutralizzato con acido cloridrico, forma composti doppi col bicloruro di mercurio, coi cloruri di zinco e di cadmio, e con altri sali minerali, tutti ben cristallizzati. Col cloruro d'oro e col cloruro di platino precipita egualmente e si osserva in ambedue i composti le cristallizzazioni proprie del cloroaurato e del cloroplatinato di piridina. Senz' acido cloridrico forma coi su notati sali minerali altri noti composti doppi.

Fu analizzato il cloroplatinato, previa lavatura ed essiccamento convenienti, e si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,3017 di sostanza, seccata a 110° fino a peso costante, bruciata con ossido di rame in presenza di rame ridotto, fornirono gr. 0,2376 di anidride carbonica e gr. 0,0638 d'acqua.

II. gr. 0,3017 di sostanza bruciata in crogiuolo di Pt, fornirono gr. 0,1049 di platino metallico.

III. gr. 0,4786 di sostanza seccata a 110°, fornirono gr. 0,1640 di platino metallico.

IV. gr. 0,2963 di sostanza seccata a 110°, bruciata come sopra, fornirono gr. 0,2302 di anidride carbonica e gr. 0,0590 di acqua.

V. gr. 0,5032 di sostanza seccata a 110°, fornirono gr. 0,1726 di platino metallico.

Da cui si ha per 100:

	trovato					calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	$(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	21,47	—	—	21,12	—	21,05
H	2,35	—	—	2,21	—	2,11
Pt	—	34,44	34,27	—	34,30	34,56

Nel residuo del liquido bollente sopra i 130° si hanno certamente le basi omologhe della piridina.

Nelle nostre ricerche non ci fu dato in alcun modo d'intravedere la minima traccia di tremetilammina, nè di monometilammina.

È dimostrata frattanto la formazione di piridina nella torrefazione del caffè.

Roma, agoste 1894.

Azione dell' idrato d' idrazina sulla cianidrina dell' aldeide benzoica;

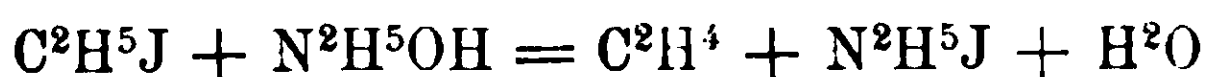
comunicazione di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 1 febbraio 1895*).

L'azione dell'idrato d'idrazina sulle diverse sostanze è talmente variabile che difficilmente si può prevedere l'andamento delle reazioni e ancor più difficilmente queste si possono generelizzare anche per una stessa classe di composti.

Così ad esempio con alcuni derivati alogenati alchilici non dà prodotti di sostituzione analogamente all' ammoniaca, ma bensì si comporta come una soluzione alcoolica di potassa.

Così agisce infatti con lo joduro di etile dando luogo ad una reazione che può essere così espressa :

$$C^2H^5J + N^2H^5OH = C^2H^4 + N^2H^5J + H^2O$$

Nella stessa guisa si comporta con il cloruro di benzoile dando luogo alla formazione di stilbine ecc. come fu dimostrato da Rothenburg (1).

Differentemente reagisce con l'etere cloracetico poichè G. Schofer (2) potè solamente separare del monocloruro d'idrazina e notò nel corso della reazione un apparente sviluppo di azoto.

(1) Berl. Ber. XXVI, 865.

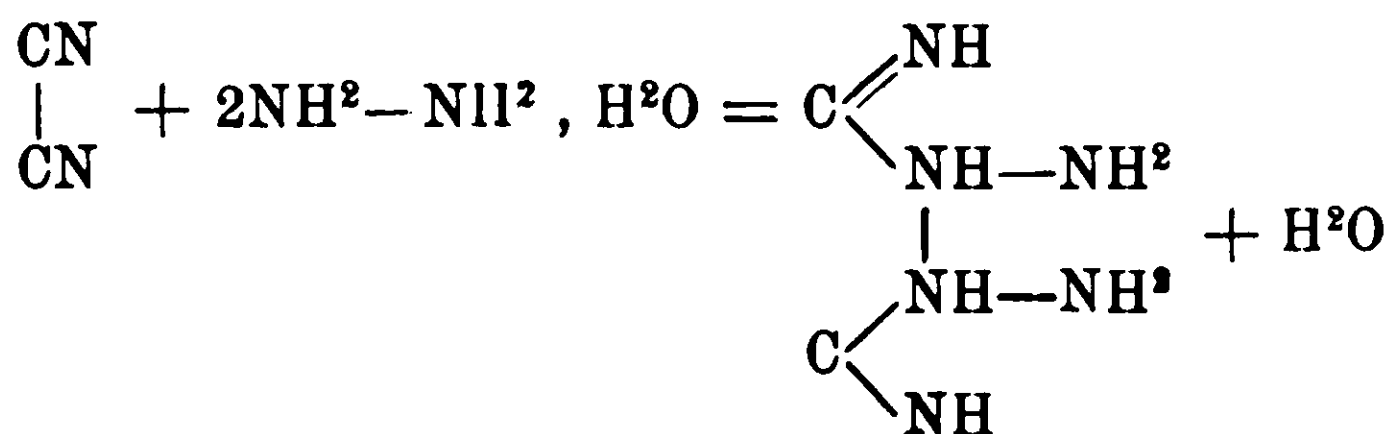
(2) Diss. Kiel, 92.

Agisce invece analogamente all'ammoniaca con il 2,4-dinitrobenzene e con il cloruro di picrile dando luogo alla formazione della 2,4-dinitrofenilidrazina e della picrilidrazina come fu già da me dimostrato ed in seguito confermato dalle ricerche di Curtius e Dedichen.

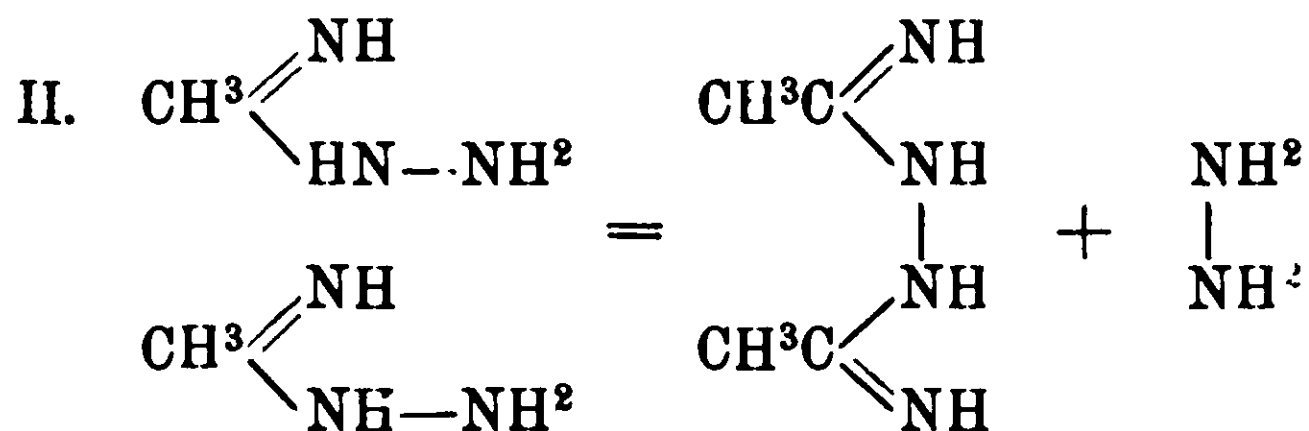
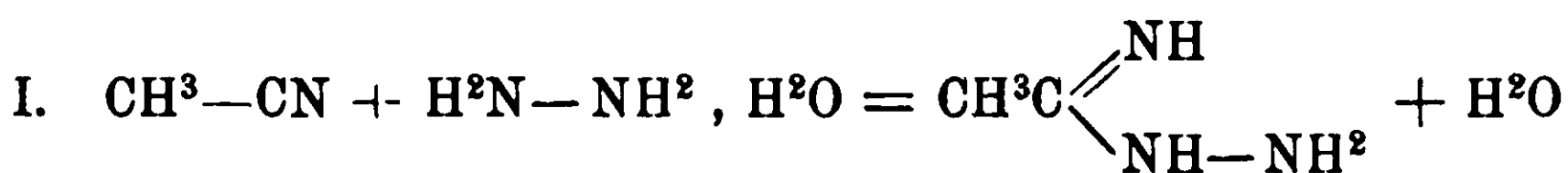
Diversamente si comporta con il cloranile su cui agisce da riducente trasformandolo in tetracloroidrochinone, mentre che l'ammoniaca nelle stesse condizioni si sostituisce con il gruppo NH^2 ad uno o due atomi di cloro [1].

Con il cianogeno, con l' acetonitrile, con il benzonitrile dà dei prodotti di addizione, mentre che con il nitrile toluico anche a 150-180^0 non dà reazione [2].

Con il cianogeno si forma la *carboidrazimina*

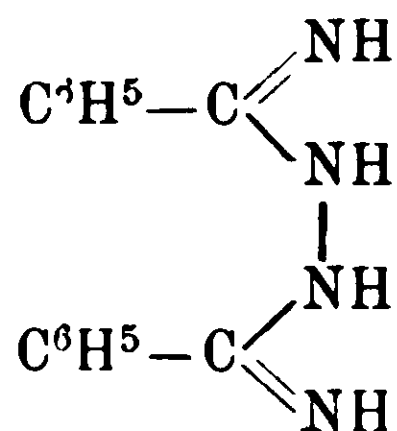
$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + 2NH^2-NH^2 , H^2O = \begin{array}{l} C\begin{cases} =NH \\ -NH-NH^2 \end{cases} \\ \quad\;\; | \\ C\begin{cases} -NH-NH^2 \\ =NH \end{cases} \end{array} + H^2O$$

Con l'acetonitrile l'idrazimetilcarbimina e la reazione si compie in due fasi

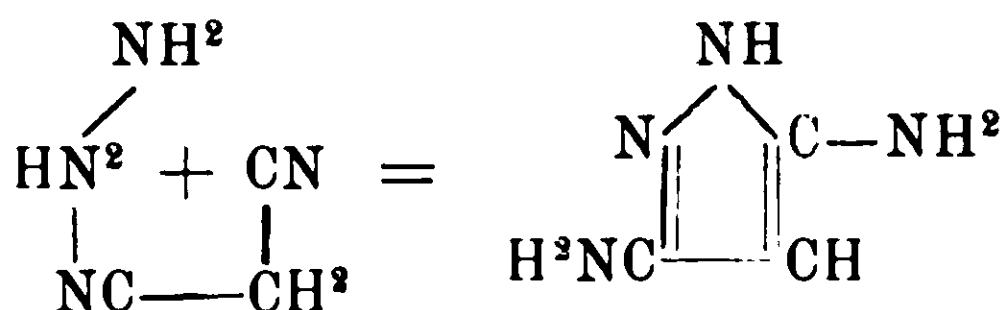
$$\text{I.}\quad CH^3-CN + H^2N-NH^2 , H^2O = CH^3C\begin{cases} =NH \\ -NH-NH^2 \end{cases} + H^2O$$

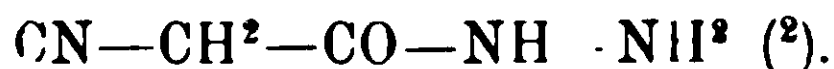
$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH^3\begin{cases} =NH \\ -HN-NH^2 \end{cases} \\ CH^3\begin{cases} =NH \\ -NH-NH^2 \end{cases} \end{array} = \begin{array}{l} CH^3C\begin{cases} =NH \\ -NH \end{cases} \\ \qquad\quad | \\ CH^3C\begin{cases} -NH \\ =NH \end{cases} \end{array} + \begin{array}{c} NH^2 \\ | \\ NH^2 \end{array}$$

[1] In questa circostanza faccio osservare che per la 2,4-dinitrobenzina e per il cloruro di picrile Curtius e Dedichen arrivarono alle stesse conclusioni in una loro memoria pubblicata, nel Jour. für praktische Chemie, N. 18, 19 e 20, pag. 241, il 15 settembre 1894. Le mie ricerche furono inviate alla Gazz. chim. ital. il 29 dicembre 1898 ed il 9 maggio 1894 e pubblicate il 15 marzo ed il 4 luglio 1894.

[2] Curtius e Dedichen, loco citato.

Con il benzonitrile, l'idrozifenilcarbimina

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C\begin{cases} NH \\ NH \end{cases} \\ \qquad\quad\ \ | \\ C^6H^5-C\begin{cases} NH \\ NH \end{cases} \end{array}$$

Con il nitrile malonico un prodotto appartenente alla serie del pirazolo ([1])

$$\begin{array}{ccc} NH^2 & & \\ / & & \\ HN^2 + CN & = & \\ | \qquad\ \ | & & \\ NC\text{——}CH^2 & & \end{array} \qquad \begin{array}{c} NH \\ N \diagup \ \diagdown C-NH^2 \\ \| \qquad \| \\ H^2NC\text{——}CH \end{array}$$

Con l' etere cianacetico piuttosto che reagire con il gruppo CN forma l'idrazide corrispondente

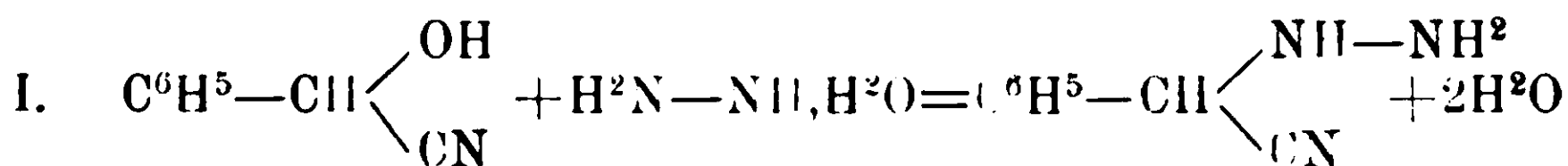
$$CN-CH^2-CO-NH-NH^2 \ ([2]).$$

Risulta chiaro dagli esempi addotti la molteplicità delle reazioni a cui può dar luogo questa interessante sostanza e perciò poteva avere un certo interesse lo studiare come si comportasse con gli ossinitrili; a questo scopo scelsi la cianidrina dell'aldeide benzoica.

L'idrato d'idrazina potrebbe reagire su questa sostanza, da quanto si è esposto, in tre diverse maniere.

1° Comportarsi analogamente all' ammoniaca ([3]) sostituendo all'ossidrile il gruppo $-NH-NH^2$.

2° Addizionarsi dando luogo alla ossiidrazifenilmetilcarbimina.

3° Agire come riducente e dar luogo alla formazione del nitrile α-toluico

$$\text{I.} \quad C^6H^5-CH\begin{cases} OH \\ CN \end{cases} + H^2N-NH,H^2O = C^6H^5-CH\begin{cases} NH-NH^2 \\ CN \end{cases} + 2H^2O$$

([1-2]) Rothenburg, Ber. XXVII, 685.

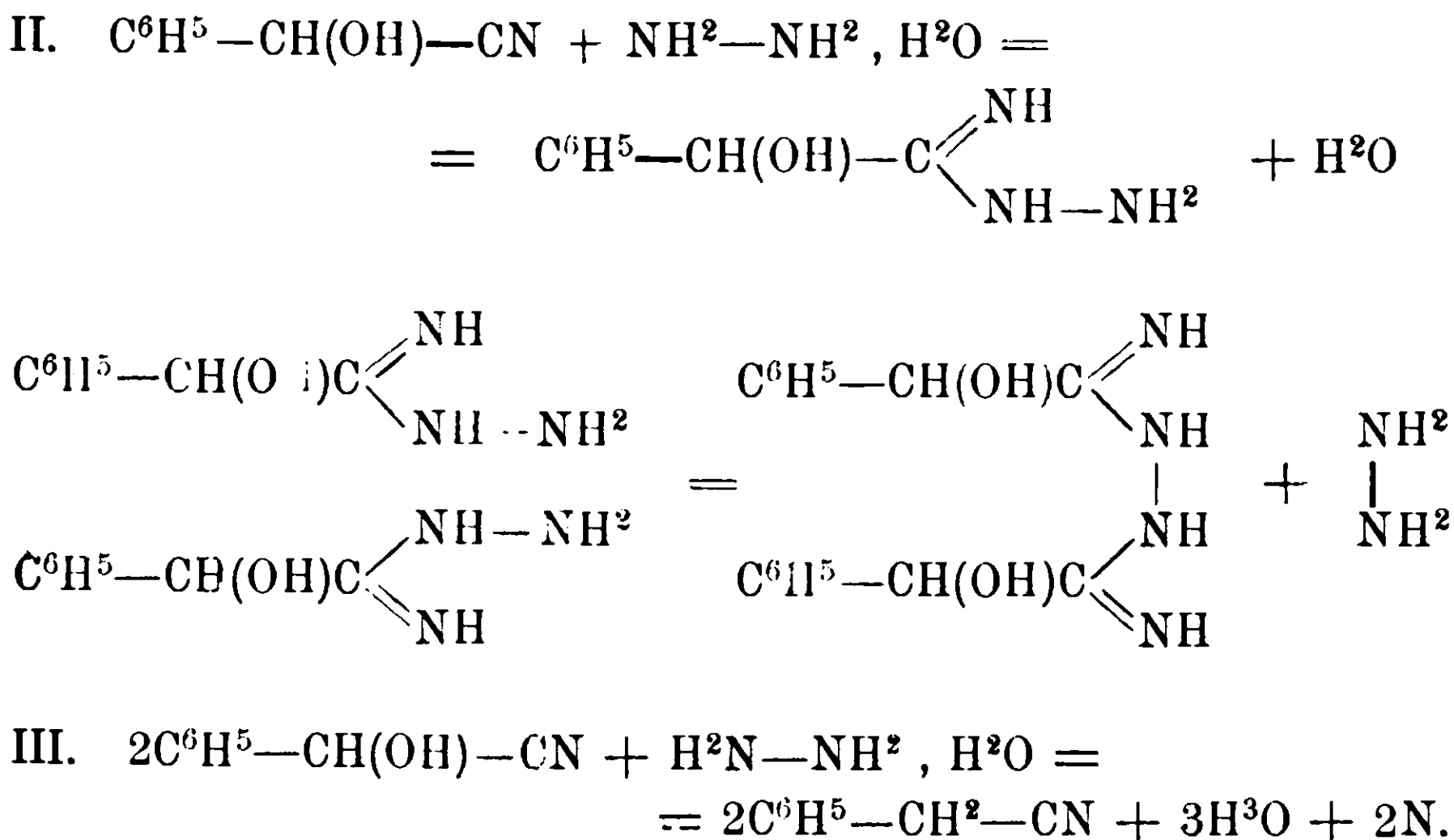
([3]) Tiemann, Ber. XIII, 881.

II. $C^6H^5-CH(OH)-CN + NH^2-NH^2, H^2O =$

$$= C^6H^5-CH(OH)-C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH-NH^2 \end{matrix} + H^2O$$

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH(OH)C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH-NH^2 \end{matrix} \\ \\ C^6H^5-CH(OH)C\begin{matrix} \diagup NH-NH^2 \\ \diagdown NH \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5-CH(OH)C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5-CH(OH)C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} \end{matrix} + \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ NH^2 \end{matrix}$$

III. $2C^6H^5-CH(OH)-CN + H^2N-NH^2, H^2O =$

$$= 2C^6H^5-CH^2-CN + 3H^3O + 2N.$$

Risulta dalle mie esperienze che l' idrato d' idrazina agisce appunto sull'ossidrile in quest'ultima maniera (1).

Infatti dal prodotto della reazione potei estrarre in tenui quantità una sostanza che fu identificata come nitrile α-toluico.

Quantità equimolecolari di benzalcianidrina ed idrato d'idrazina ambedue in soluzione alcoolica vennero fatte bollire per parecchie ore a refrigerante ascendente e quindi a bagno maria fu distillato tutto l'alcool.

Rimase un liquido bruno che aveva l'odore intenso e caratteristico del nitrile α-toluico.

Nè il liquido alcoolico primitivo, nè il residuo della distillazione dimostrarono contenere quantità apprezzabili d'idrato d'idrazina.

Una parte del liquido bruno (2) fu sottoposta a distillazione frazionata e separai tutta la parte bollente fino a circa 200° e tenni conto di ciò che passava fra 210 e 235°.

La quantità di liquido raccolta fra questi limiti di temperatura fu piuttosto tenue.

(1) L'equazione soprascritta fu verificata solamente per la formazione del nitrile α-toluico. Quantunque non dimostrata si può ritenere con probabilità che la reazione avvenga nel modo e nella proporzione sopra indicata.

(2) L'altra parte fu sottoposta a vari trattamenti per vedere se era possibile separare qualche altro prodotto ben definito. I miei tentativi però rimasero infruttuosi.

Ciò che era rimasto nel pallone a temperatura più elevata si decompose lasciando una massa carbonosa.

Il liquido raccolto fra 210 e 235° fu identificato trasformandolo in acido α-toluico facendolo bollire per qualche tempo con acido solforico diluito (3 SO^4H^2 e 2 di H^2O).

Si ottenne una massa cristallina colorata in bruno costituita dall'acido α-toluico che fu convenientemente depurata sciogliendolo nella soda, riprecipitandolo e cristallizzandolo. Si fondeva esattamente a 76°.

Una determinazione di carbonio e di idrogeno fornì delle cifre che confermarono trattarsi dell'acido suddetto.

Sostanza gr. 0,4102, CO^2 1,0594, H^2O 0,2204.

Da cui si ha :

	trovato	calcolato
C	70,43	70,58
H	5,94	5,88

Conseguentemente il liquido raccolto fra 210-235° era realmente costituito in massima parte da nitrile α-toluico.

Pavia. Laboratorio di Chimica generale. Gennaio 1895.

Composizione chimica della grafitite del monte pisano;

di F. SESTINI.

(*Giunta il 3 febbraro 1895*).

Nel monte pisano non è raro incontrare la grafiti; sono anzi frequenti, segnatamente nel versante lucchese, tracce e piccoli affioramenti di questa sostanza carboniosa negli schisti paleozoici della collina presso S. Lorenzo in Vaccoli; ma sino ad ora nissun giacimento di qualche importanza erasi ritrovato. Al principio dell'anno, che ora sta per finire, si sparse la voce che in un possesso della fattoria Barsotti posto in Santa Maria del Giudice (frazione del Comune di Lucca) era stato scoperto una miniera di carbone fos-

sile e pochi giorni dopo dai proprietari mi fu inviato un pezzo di questa materia carboniosa, che fu agevole riconoscere essere grafite e non litantrace.

Recatomi poco dopo a Santa Maria del Giudice insieme col signor ingegnere D.° Martini di Lucca, vidi 1° che al di sopra della Pieve Vecchia in un monticello al di là del rio Guappero, in luogo detto *il monte dello zoppo* erano stati aperti nello schisto due pozzi, uno dei quali era arrivato alla profondità di circa 9 metri; 2° che in ambidue i punti traforati, distanti tra loro circa 15 metri, a poco meno di 6 metri dalla superficie era stato trovato un giacimento grafitico non trascurabile. Infatti avendo seguitato ad escavare per altri 4 $^1/_2$ metri non si scorgeva ancora nissun segno del letto su cui la grafite doveva posare.

In prossimità dei due pozzi si potè poi vedere un bell'affioramento di materia grafitosa messo allo scoperto dalla corrente del borro o fosso, che in occasione di forti pioggie corrode i fianchi del *monte dello zoppo*: affioramento che si scorge molto prossimo al livello a cui si comincia a trovare la grafite nei pozzi.

La mia gita non avendo altro scopo che quello di prendere qualche saggio della grafite scoperta di recente nel monte pisano, non feci altro che curare la scelta di due buoni campioni; il primo dei quali fu tolto dall'ammasso della materia scavata dai pozzi (campione n. I), l'altro dall'affioramento visibile nel letto del fosso che poi va a cadere nel Guappero (n. II).

Camp. I. — La materia grafitosa levata dai pozzi è granulosa, con faccette lucenti; ma nell'insieme presenta poca lucentezza appena scavata. Stando all'aria si asciuga, ed allora ha colore grigio molto scuro, poca coerenza e tatto piuttosto ruvidetto.

Camp. II. — La materia dell'affioramento che trovasi nel borro ha all'esterno tatto più dolce, superficie più levigata e più rilucente della prima, ed è di per sè coerente e scagliosa.

In ambidue, per altro, con forte ingrandimento si scorgono molti cristallini bianchi di quarzo e di altri silicati che ne deturpano le proprietà.

Questi due campioni portati in laboratorio furono sottoposti alla analisi chimica, per la quale trassi partito della intelligente cooperazione del dottor Gherardo Catani, assistente di Chimica Agraria nella R. Università di Pisa, al quale porgo molti ringraziamenti.

Ambidue i campioni di grafite del monte pisano disseccati prima tra 100 e 105° C[i], scaldati fortemente in crogiuolo di platino bruciano a contatto dell'aria e dopo una prolungata calcinazione danno un notevole residuo fisso bianco-grigio; di cui è stato fatto il peso, dopo avere restituito l'anidride carbonica col carbonato ammonico; sebbene la quantità di anidride carbonica necessaria (0,012 %) per riportare al primitivo stato i carbonati terrosi scomposti dal calore, fosse tanto piccola da potersi anche trascurare.

Un primo confronto tra i due campioni istituito con la perdita alla stufa e con la cinefazione ha dato il seguente risultato. Si è trovato in 100 parti del

	Campione	
	I.	II.
Umidità tra 100 e 105° . . .	5,414	1,962
Materie combustibili e volatili .	51,356	20,340
Residuo fisso	43,230	77,698

Fino dai primi assaggi si dovè notare che la materia carboniosa dei due campioni, scaldata con la lampada di Bunsen entro capsula di platino bruciava più presto della grafite del Ceylan, che si era presa come termine di confronto; e da questo momento si vide la necessità di conoscere se altra materia carboniosa differente dalla grafite essi contenessero. Fatti ambedue bollire un'ora di tempo prima con soluzione allungata, eppoi con soluzione concentrata di KHO, non si ebbe colorazione della liscivia alcalina. Fusi in crogiuolo di argento con un uguale peso di KHO in lastre, nissuno dei due campioni cedè materia carboniosa come le sostanze umiche o le bituminose fanno con gli alcali. Era, adunque, carbone, e le proprietà fisiche sopra indicate le potevano far ritenere come grafite vera e propria.

Ma le grafiti sono oggi riunite, secondo un'importante scoperta fatta da N. Luzi nel 1891 (1) in due distinte categorie: la prima comprende le vere grafiti, e si riconoscono bene perchè umettate con acido nitrico fumante della densità di 1,52 a 1,54, eppoi esposte sopra una lamina di platino al calore della fiamma di Bunsen,

(1) Berichte deutsch. Chem. t. 24, p. 4055.

rigonfiano presentando una bella rifioritura di cristalli, o fenomeni simili a quello del *serpente di faraone;* infatti danno origine a escrescenze vermicolari e produzioni dentritiche che si allargano tanto da cadere di sotto alla lastretta : la seconda invece comprende le grafititi, le quali trattate con l' acido nitrico fumante non rigonfiano, nè presentano alcun fenomeno di rifiorimento di cristalli.

I due campioni della materia grafitica del monte pisano non presentarono la bella reazione scoperta da Luzi, e per conseguenza appartengono alle *grafititi.* E che essa effettivamente sia grafitite è stato dimostrato dallo studio dei prodotti di ossidazione. Infatti ambedue i campioni in discorso, sottoposti all' azione del clorato potassico e dell' acido nitrico secondo il metodo di Berthelot, invece dell'acido grafitico che producono le vere grafiti, hanno dato un prodotto bruno quasi nero, polveroso, amorfo, che al calore leggermente deflagra, anche se ben disseccato, ma non rigonfia.

Ambedue i campioni della nostra grafitite prima di essere sottoposti alla combustione furono seccati a 105° C.; ma anche disseccati in tal modo quando si scaldavano fortemente svolgevano un poco di anidride solforosa; per questa ragione avanti la navicella di platino che conteneva la grafitite, se ne pose un'altra con cromato piombico per trattenere l' acido solforico che poteva formarsi. Dall' aumento del tubo con $CaCl^2$ e dell' apparecchio con KHO si ebbero i seguenti risultati :

Campione I.

		Combustione	
		1ª	2ª
Navicella di Pt con sostanza seccata a 105°	gr.	5,2420	5,1488
Peso della navicella di platino.		4,8755	4,8754
Sostanza adoperata.		0,3665	0,2734
Residuo fisso dopo la combustione . . .		0,1665	0,1244
Grafitite bruciata		0,2000	0,1490
CO^2 = ottenuto		0.6951	0,5187
H^2O = raccolta		0,0416	0,0320

Campione II.

		Combustione	
		1ª	2ª
Navicella di Pt con sostanza disseccata a 105°	gr.	5,6122	5,6220
Peso della navicella di platino. . ; . .		5,2166	5,2168
Sostanza adoperata.		0,3956	0,4052
Residuo fisso		0,3129	0,3206
Grafitite bruciata		0,0827	0,0846
CO^2 = ottenuto		0, 762	0,2808
H^2O = raccolta		0,0407	0,0423

Da questi resultati, che abbastanza bene concordano tra loro non può desumere che la conoscenza della quantità di carbonio contenuto nei due campioni; giacchè l'acqua raccolta nelle quattro combustioni non può ritenersi che provenga solamente dal poco idrogeno contenuto nella grafitite. Infatti noi abbiamo disseccato a 105° C la materia prima di bruciarla in una corrente di ossigeno; ma, come abbiamo sopra avvertito, anche in tale stato di disseccazione essa tratteneva una qualche parte di acqua combinata con materie minerali, naturalmente commiste con la sostanza grafitica, e questa porzione di acqua non si potè valutare a cagione dello zolfo che lasciava sublimare a temperatura sufficiente per fare svolgere tutta l'acqua combinata e dell'acido solforico che si produceva. Per questa considerazione nel riportare i resultati dell' analisi elementare alla materia nel suo stato naturale non si tenne conto che del carbonio, e il poco idrogeno che contiene si lasciò compreso nella differenza che rappresenta le sostanze che la grafitite può contenere oltre il carbonio stesso.

Fatta questa osservazione, ecco ora le cifre che si ottengano come medie per ognuno dei due campioni.

			In cento parti del campione I-II	
			I	II
Acqua igroscopica (a 105° C)		gr.	5,52	1,95
Materia combustibile	Carbonio		48,88	18,67
	Idrogeno e acqua combinata. . .		2,65	1,83
Residuo fisso			42,95	77,55
			100,00	100,00

I due campioni della grafitite del monte pisano differiscono tra loro per la quantità molto differente (in ambedue, per altro, piuttosto elevata) di materia terrosa con cui la grafitite trovasi commista; ma è noto che per alcune applicazioni industriali delle grafiti e delle grafititi estere si è costretti ad aggiungere argilla ed altre materie terrose. Di più la relativa ruvidezza del tatto della nostra grafitite, dipendente dai cristallini della silice e dei silicati che si trovano negli schisti paleozoici del monte pisano, potrebbe in gran parte eliminarsi mercè opportuni trattamenti; ma in questo scritto non si può far neppur cenno delle applicazioni industriali di cui può essere suscettibile la nostra grafitite; alcune delle quali richiedono condizioni locali particolari, cognizioni tecniche speciali, non che capitali per l'impianto e per il loro industriale esercizio.

Novembre 1894.

Nuovo processo di sintesi degli idrocarburi del gruppo del difenile. Sul p- ed o-feniltolile;

di G. ODDO e A. CURATOLO.

(*Giunta il 2 febbraro 1895*).

È stato osservato che i sali di diazobenzina nel decomporsi danno origine, in alcune condizioni, a piccole quantità di difenile.

P. Griess [1] constatò per il primo questo fatto facendo agire sulla soluzione acquosa di nitrato di diazobenzina quella alcoolica di potassa. In tale reazione i prodotti principali sono benzina, aldeide acetica e una sostanza rosso-bruna alla quale l'autore attribuì la formola grezza $C_{14}H_{18}N_2O$.

Cuimann e Gasiorowski [2] in un lavoro eseguito allo scopo di preparare il difenile per mezzo della decomposizione dei sali di diazobenzina con cloruro stannoso, constatarono che il cloruro di diazo ne fornisce soltanto il 2 $^0/_0$, il formiato sino al 9 $^0/_0$ e il

(1) Ann. d. Ch. 137, 79 (1866).

(2) Journ. f. pr. Ch. [2] 40, 97 (1889).

solfato nemmeno tracce. I prodotti principali di tale reazione sono invece triazobenzolo, anilina, clorobenzolo, fenolo e benzolo. Similmente coi solfati di o- e p-diazotoluene e β-diazonaftalina non ottennero i corrispondenti composti della serie del difenile.

Gattermann ed Ehrhardt (1) raggiunsero un rendimento di circa il 22 % di difenile facendo agire sul solfato di diazobenzina l'alcool in presenza di polvere di rame o di zinco o di ferro. È degno di nota però il fatto che mentre in quella memoria annunziarono che si occupavano già di estendere lo studio ai sali di altri diazocomposti, nulla abbiano pubblicato dal 1890 ad oggi.

Uno di noi (Oddo) quasi contemporaneamente (2) otteneva un discreto rendimento di difenile decomponendo soluzioni concentrate di cloruro di diazobenzina con etilato o metilato sodico; e inoltre facendo agire la soluzione del sale di diazo sul cloroformio in presenza della coppia zinco-rame di Gladstone e Tribe.

In seguito Bamberger e Storch (3) ottennero pure piccole quantità di difenile, assieme a nitro-, nitroso- ed azobenzina e a fenilnitroammina, ossidando una soluzione alcalina di diazobenzolo con ferricianuro potassico o con permanganato potassico.

E nello scorso anno Beeson (4) pubblicò un lavoro alquanto esteso sull' azione degli alcooli metilico ed etilico sui sali dei diazocomposti sotto differenti condizioni, nel quale dimostra egli pure che il nitrato di diazobenzina con metilato o etilato sodico, ovvero anche con gli alcooli metilico ed etilico assoluti in presenza di idrato sodico o meglio di carbonato sodico o di polvere di zinco forniscono, tra gli altri prodotti, difenile.

Sono queste le poche notizie che finora si hanno su tale importante reazione dei diazocomposti, e tutte si riferiscono alla formazione del difenile dai sali di diazobenzina.

S' ignorava tuttavia se i sali di altri diazocomposti potessero comportarsi ugualmente e se, per mezzo di miscugli di sali di diazocomposti diversi, si potessero preparare gl'idrocarburi della serie

(1) Berichte **23**, 1226 (1890).

(2) Gazz. chim. ital. **20**, pag. 683 e 688 (1890).

(3) Berichte **26**, pag. 471 e 484 (1898).

(4) Amer. Ch. Journ. **16**, pag. 285 (1894). Berichte **27**, 512, Ref.

del difenile che risultano dall'unione di due differenti radicali aromatici.

Noi abbiamo studiato soltanto quest'ultima parte della questione, perchè essa era adatta a risolvere implicitamente anche la prima. Diremo subito che abbiamo raggiunto lo scopo.

Le nostre esperienze furono prima eseguite decomponendo, col metodo trovato da uno di noi, la soluzione concentrata di un miscuglio di cloruri di diazobenzina e p-diazotoluene con alcoolato sodico.

Ottenemmo, assieme a piccola quantità di difenile, il p-feniltolile preparato da Carnelley [1] per l'azione del sodio sopra un miscuglio di bromobenzina e p-bromotoluene, e ne abbiamo potuto dimostrare l'identità. Non constatammo la formazione del p p-ditolile di Zinke [2].

Stabilito il metodo, lo abbiamo applicato alla sintesi dell'o-feniltolile, che finora si può considerare come non conosciuto.

Infatti di questo idrocarburo si riscontra nella letteratura soltanto una breve notizia fornita da Barbier [3]. Questi dice di averlo ottenuto trattando con sodio un miscuglio di bromobenzina e bromotoluene liquido e ne dà soltanto il punto di ebullizione 255-260°.

Per la mancanza di qualunque reazione che valga ad identificarlo, tale prodotto nei trattati più autorevoli o non viene riportato o, come nel Beilstein, viene messo in dubbio. E il dubbio sollevato non è stato inopportuno; poichè noi, ripetendo due volte l'esperienza di Barbier, abbiamo constatato che per l'azione del sodio sul miscuglio di bromobenzina e o-bromotoluene in soluzione nell'etere assoluto gran parte di questi prodotti restano inalterati, si formano notevole quantità di benzina e di toluene e inoltre dei prodotti di condensazione molto complessi a punto di ebullizione superiore ai 300°. Difenile e o-feniltolile non se ne formano che tracce e quest'ultimo lo abbiamo potuto constatare soltanto per mezzo della formazione sensibile e caratteristica di un suo tribromoderivato, che descriveremo in questo lavoro. Basti dire però che avendo impiegato gr. 103 di bromobenzina e gr. 114 di o-bromo-

(1) Journ. of the Ch. Soc. **29**, 16 e 419 (1876); **37**, 707; **47**, 589; **51**, 87.

(2) Berichte **4**, 894 e 514; **16**, 2877; Ann. d. Ch. **223**, 862.

(3) Ann. Ch. Phys. [5] **7**, 518.

toluene non ottenemmo che circa 1 decigrammo di tribromo-o-feniltolile.

Il sodio quindi non agisce soltanto sul bromo, ma anche sull'idrogeno sia del nucleo che della catena laterale, e così si spiega la formazione di quella notevole quantità di prodotti di riduzione (benzina e toluene) assieme ai prodotti di condensazione.

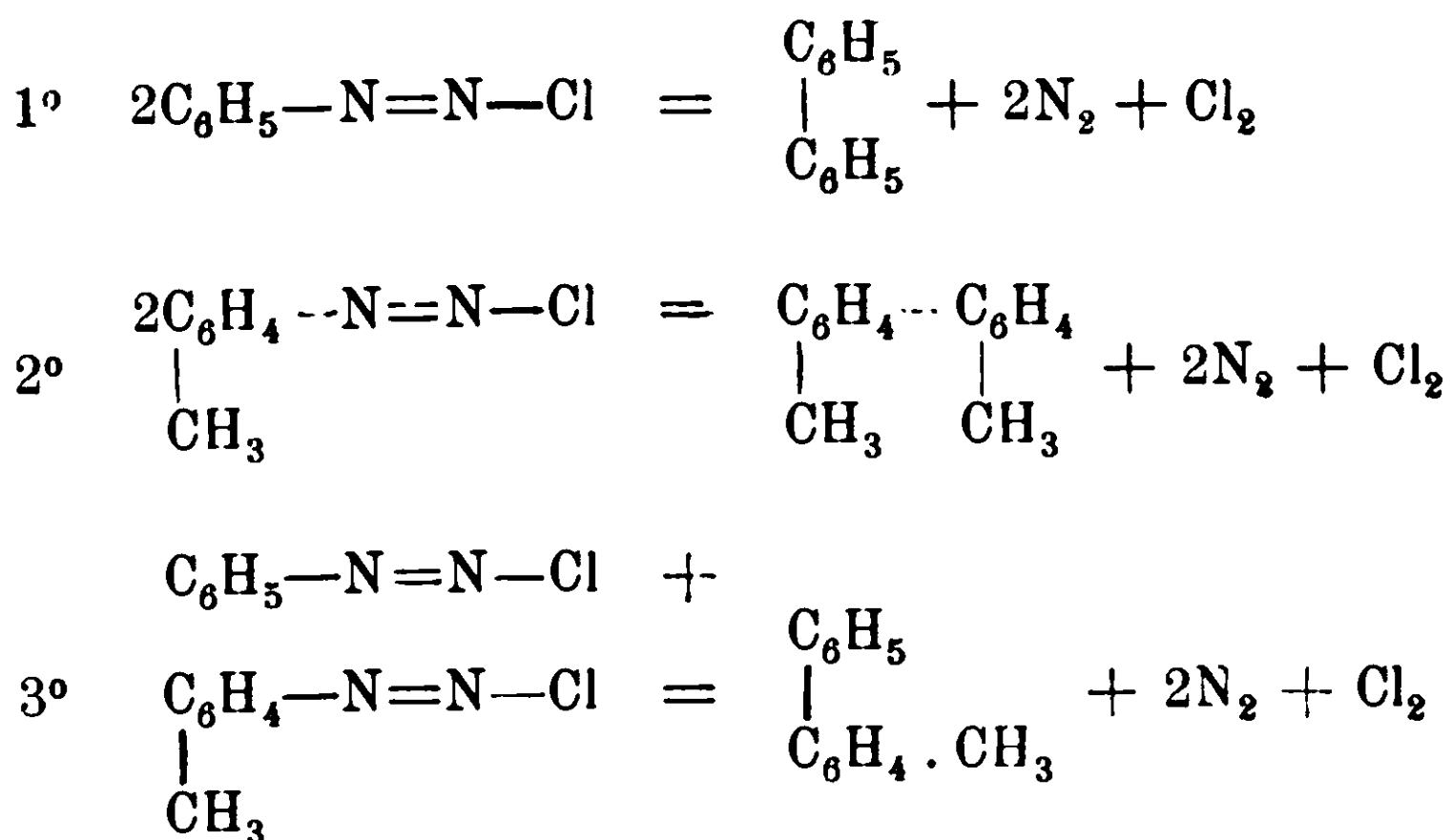
Comportamento analogo nel processo di sintesi degli idrocarburi col metodo di Fittig e Tollens è stato osservato da Stelling e Fittig (1), Ernst e Fittig (2), da Zincke (3), da Louguinine (4) e da altri.

Decomponendo invece un miscuglio di cloruro di diazobenzina e cloruro di o-diazotoluene con etilato sodico siamo riusciti ad ottenere quasi esclusivamente l'o-feniltolile, che descriveremo in questo lavoro. Di difenile non se ne formano che tracce e l'o o-ditolile nè per mezzo dell' ossidazione, nè per mezzo della bromurazione siamo riusciti a constatarlo.

Contro ogni nostra aspettativa il metodo quindi ci è riuscito adatto allo scopo; poichè (trascurando di mettere in equazione la formazione della benzina, del toluene, dell' aldeide acetica e delle due basi (5)), mentre teoricamente si potevano prevedere le tre forme di decomposizione :

$$1^{\circ} \quad 2C_6H_5-N=N-Cl = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2N_2 + Cl_2$$

$$2^{\circ} \quad \begin{array}{l} 2C_6H_4-N=N-Cl \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{cc} C_6H_4 - & C_6H_4 \\ | & | \\ CH_3 & CH_3 \end{array} + 2N_2 + Cl_2$$

$$3^{\circ} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-N=N-Cl \; + \\ C_6H_4-N=N-Cl \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 . CH_3 \end{array} + 2N_2 + Cl_2$$

(1) Ann. d. Ch. **137**, 257.

(2) ib. **139**, 185.

(3) Berichte **4**, 396.

(4) Gazz. chim. itai. 1°, 398.

(5) Vedi per questo Oddo, Gazz. chim. ital. 1890. pag. 635.

Le prime due avvengono soltanto in piccolissima parte, e quasi esclusivamente si compie la terza.

Il rendimento però non supera il 5 %.

Il processo di Fittig, come risulta dalle nostre esperienze, pare che non si presti per la sintesi degli idrocarburi ortoalchilati del gruppo del difenile; e quello più recente di Möhlau e Berger [1] che consiste nella decomposizione dei cloruri anidri dei diazocomposti con gl'idrocarburi in presenza di cloruro di alluminio, oltre che dà origine a miscugli di prodotti, fornisce principalmente i composti para.

1° *Cloruri di diazobenzina e di p-diazotoluene e alcoolato sodico: formazione di p-feniltolile.*

Grammi 18,6 di anilina (1 eq.) e gr. 21,4 di p-toluidina (1 eq.) furono diazotati assieme trattandole con 4 equivalenti di acido cloridrico e poscia con 2 eq. di soluzione di nitrito sodico ad una temperatura inferiore ai 10°, facendo uso della minore quantità possibile di acqua per disciogliere sia i cloridrati delle due basi che il nitrito sodico.

Questo miscuglio di sali di diazo fu versato a poco a poco o agitando su una soluzione alcoolica di alcoolato sodico, preparata con gr. 16 di sodio e gr. 150 di alcool assoluto. Notevole quantità di gas e di calore si sviluppano mentre avviene la reazione e si manifesta l'odore dell'aldeide acetica. Dopo aver fatto ricadere a bagno maria per circa mezz'ora si distilla a vapor d'acqua. Passa prima alcool assieme ad anilina e toluidina, che si sono formate di nuovo per riduzione dei sali di diazo, e poscia gl'idrocarburi della serie del difenile; ma la loro distillazione è molto lenta e talvolta dura per 3 o 4 giorni. Le acque distillate si agitano con etere e la soluzione eterea si lava con acido cloridrico diluito e poi con acqua per eliminare l'anilina e la toluidina, e il prodotto di 5-10 preparazioni, dopo averlo disseccato e avere scacciato l'etere, si distilla frazionatamente. Distillano benzina [2] e toluene [3], poscia

[1] Berichte **26**, 1994 (1893).

[2] Riconosciuta con la trasformazione in nitrobenzina e anilina e la reazione di questa con cloruro di calce.

[3] Per ossidazione con $KMnO_4$ al 5 % in soluzione alcalina dà acido benzoico.

la temperatura sale rapidamente da 115 a 240° e molto lentamente invece da 250 a 275°.

Si raccolsero le seguenti due frazioni: 240-258° e 258-275°. Da queste due frazioni raffreddate con neve si depositano delle squamette cristalline di difenile (p. f. 70°) che furono separate filtrando. Il liquido delle due frazioni, dopo averlo fatto ricadere per un po' di tempo sul sodio, distillato di nuovo, passò quasi completamente tra 262-268°.

All'analisi:

Gr. 0,2754 di sostanza fornirono gr. 0,9363 di CO_2 e gr. 0,1790 di H_2O;

	trovato °/₀	calcolato per $C_6H_5-C_6H_4-CH_3$
C	92,72	92,86
H	7,22	7,14

Il p-feniltolile è un liquido incoloro che solidifica nel miscuglio frigorifero di sale e neve.

Ossidazione. — Per meglio identificarlo circa gr. 1 di sostanza fu messa a ricadere per alcune ore con 2 parti di bicromato potassico e 3 parti di acido solforico diluito con 3 volte il suo volume di acqua, finchè l'olio fu quasi completamente sparito. Il prodotto della reazione, ancora acido, fu estratto con etere. Quando il solvente si fu evaporato rimase uu residuo solido bianco che dall'alcool cristallizzò in aghi p. f. 217-218° e che riconoscemmo identico all'acido p-difenilcarbonico.

Nella decomposizione del miscuglio dei cloruri di diazobenzina e p-diazotoluene s'era quindi formato assieme a difenile (e forse anche a p p-ditolile), il p-feniltolile che da Carnelley fu preparato per pirocondensazione di benzina e toluene [1] e inoltre dal p-bromotoluene e bromobenzina [2] col metodo di Fittig; e recentemente da Möhlau e Berger (assieme ad o-feniltolile) per l'azione del cloruro di diazobenzina anidro sul toluene in presenza di cloruro di alluminio.

[1] Jahr. 1876, 419.

[2] Journ. of the Ch. Soc. 37, 706.

2° *Cloruri di diazobenzina e di o-diazotoluene e alcoolato sodico: formazione di o-feniltolile.*

Operammo in condizioni identiche a quelle esposte precedentemente, sostituendo alla p-toluidina, l'o-toluidina. Questa base ci fu fornita da Kahlbaum e poichè il suo punto di ebollizione (199°) è molto prossimo a quello della p-toluidina (198°), ne constatammo la purezza preparandone l' acetilderivato che cristallizzato frazionatamente fuse sempre a 107°; mentre quello della p-toluidina fonde a 137°. Anche in questo caso il prodotto di dieci preparazioni, purificato nel modo descritto avanti, fu distillato frazionatamente e si raccolsero le seguenti frazioni:

1ª 70-100° benzina, riconosciuta come è detto avanti;

2ª 100-115° toluene;

3ª 115-240°, poche gocce, sulle quali l'ossidazione con $KMnO_4$ al 5 % in soluzione alcalina non fornì alcun dato diagnostico;

4ª 240-258°;

5ª 258-270°;

6ª 270-285°.

Alla temperatura di 285° tutto il liquido era distillato. Le frazioni 4ª, 5ª e 6ª furono raffreddate ripetutamente con miscuglio frigorifero e filtrate per separare quel po' di difenile che cristallizzava (specialmente nella frazione 4ª). Le frazioni 4ª e 5ª così purificate furono distillate di nuovo e tra 261-264° passò quasi tutto come olio incoloro. Al residuo scarso nel pallone fu aggiunta la frazione 6ª e questa distillò per la maggior parte tra 268-273°.

L'analisi mostrò che l'olio distillato a 261-264° era o-feniltolile, e che la frazione distillata tra 268-273° era un miscuglio in gran parte di o-feniltolile, che abbiamo isolato allo stato di tribromoderivato, e di un altro idrocarburo che nè per mezzo dell'ossidazione, nè per mezzo della bromurazione siamo riusciti ad identificare.

Gr. 0,2549 di sostanza p. e. 261-263° fornirono gr. 0,8664 di CO_2 e gr. 0,1667 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_6H_5—C_6H_4—CH_3$
C	92,70	92,86
H	7,27	7,14

L'o-feniltolile non solidificava anche raffreddandolo con miscuglio frigorifero di sale e neve.

L'acido nitrico (d. 1,50) lo attacca energicamente, ma il prodotto non cristallizza dall'alcool assoluto.

L' acido solforico ordinario a freddo lo lascia quasi inalterato, lo scioglie invece a caldo colorandosi in bruno.

Ossidazione dell' o-feniltolile.

1° *Con permanganato potassico.* — Grammi 2 circa di idrocarburo sospesi in una soluzione diluita di soda furono trattati, agitando sempre, con soluzione al 5 $^0/_0$ di permanganato potassico.

Non si raggiunse mai uno scoloramento completo anche riscaldando a bagno maria e agitando sempre. Dopo avervi fatto gorgogliare dell' anidride solforosa sino a scoloramento e a reazione nettamente acida, si estrasse con etere l'olio quasi inalterato, insolubile nella soda.

2° *Con acido cromico.* — L' olio ricavato dalla esperienza precedente fu riscaldato a ricadere per circa cinque ore con 2 parti di bicromato potassico e 3 parti di H_2SO_4 diluito con tre volumi di acqua. Il prodotto della reazione in soluzione acida fu estratto con etere. Scacciato questo solvente rimase un residuo bianco sporco che venne purificato trattandolo con soda diluita, nella quale si sciolse quasi completamente e agitando con etere prima in soluzione alcalina per toglierVi quel po' d'idrocarburo che era rimasto inalterato e quindi in soluzione acida.

Da quest' ultima estrazione si ottenne una sostanza bianca che dall'alcool cristallizzò in piccoli aghi bianchi p. f. 110-111°, insolubili nell'acqua. Tutti i caratteri coincidono con quelli dell' acido o difenilcarbonico.

Resta così dimostrata la costituzione del nostro idrocarburo. Molto caratteristico poi per riconoscerlo, come si è detto avanti, è il seguente derivato:

Tribromo-o-feniltolile.

Fu da noi ottenuto molto facilmente versando su gr. 1 d' idrocarburo (1 mol.), disciolto in egual volume di alcool assoluto, gr. 1

di bromo (1 mol.). Appena il bromo viene a contatto della soluzione dell'idrocarburo si nota un leggiero decrepitio e il tutto si rappiglia istantaneamente in una massa cristallina bianca, formata da lunghi aghi sottili.

Si raccoglie su filtro, si lava con acqua, che lo fa annerire leggermente, senza alterare però la forma cristallina, e dopo averlo disseccato su carta bibula all'aria, che vi toglie anche la porzione d'idrocarburo rimasta inalterata, si cristallizza dall'alcool assoluto o meglio da un miscuglio di alcool assoluto e alcool ordinario.

All'analisi :

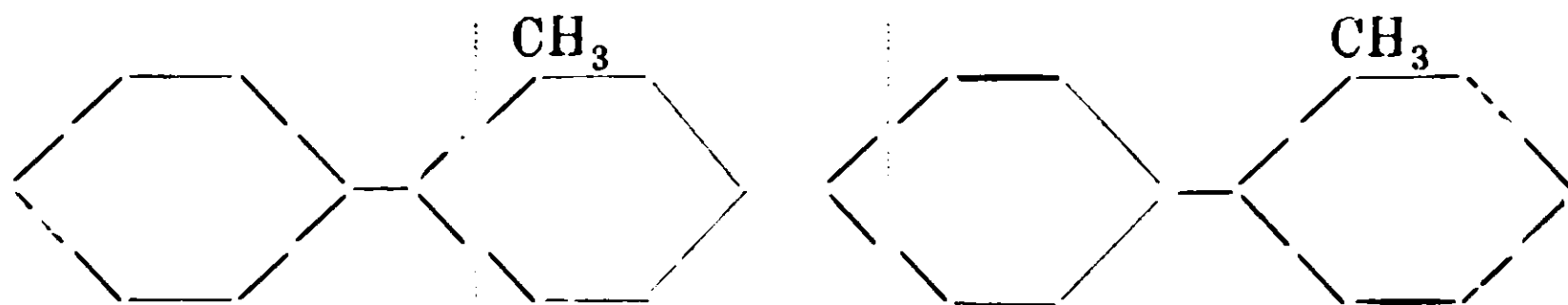
Gr. 0,1174 di sostanza fornirono gr. 0,1649 di AgBr;

	trovato %	calcolato per $C_{13}H_9Br_3$
Br	59,71	59,25

Questo tribromoderivato si presenta in sottili aghi bianchi e lunghi, p. f. 167-169°. È solubile anche a freddo in cloroformio e benzina, poco solubile in etere e in alcool, solubile a caldo in acido acetico; da tutti questi solventi cristallizza in begli aghi.

È capace di essere ulteriormente bromurato; ciò avviene anche se nel prepararlo, invece di 1 mol. di bromo per 1 mol. di idrocarburo, come noi abbiamo indicato, si usano 2-3 molecole di bromo. Si ossida molto facilmente trattandolo con 2 parti di bicromato potassico e 3 parti di H_2SO_4, diluito con 3 volumi di acqua, a caldo per circa un'ora sino a che si vedono sparire tutti i cristallini. Il prodotto della reazione estratto con etere è un miscuglio di una sostanza solubile negli alcali, che riprecipita con gli acidi, e di un'altra sostanza colorata in rosso mattone insolubile negli alcali.

Tali prodotti che potrebbero indicare la posizione degli atomi di bromo nella molecola secondo che si ottiene un acido benzoico bromurato ovvero l'acido ortoftalico bromurato, secondo gli schemi:

CH_3 CH_3

saranno descritti in altra comunicazione.

Tentativi per preparare l'o-feniltolile col metodo di Fittig.—Completeremo questo studio esponendo i tentativi infruttuosi che abbiamo eseguito per preparare l'o-feniltolile, facendo agire il sodio sul miscuglio di bromobenzina e o-bromotoluene, come aveva fatto Barbier [1].

Preparazione della bromobenzina e dell' o-bromotoluene. — Preparammo i due bromocomposti col metodo descritto di Sandmeyr [2] per la bromobenzina, sostituendo per l' o-bromotoluene ad 1 eq. di anilina, 1 eq. di o-toluidina pura.

In ogni preparazione s' impiegavano grammi 37.2 di anilina o gr. 42,8 di o-toluidina. Però, avendo bisogno di una certa quantità di tali bromocomposti, invece di ricorrere in tutte le preparazioni successive a nuove quantità di solfato di rame, bromuro potassico e polvere di rame, abbiamo seguìto il metodo che riportiamo, perchè più rapido e meno costoso.

Si compiva la prima preparazione seguendo le indicazioni date da Sandmeiyr, e dopo avere scacciato a vapor d'acqua il bromoderivato formatosi, sulle medesime acque madri si versavano un'altra molecola di acido solforico, 1 eq. di base e 1 eq. di bromuro potassico (invece di 3 eq.) o di HBr e a caldo poi 1 eq. di nitrito sodico; si distillava di nuovo a vapor d' acqua e si ripeteva lo stesso per la terza preparazione. Con questo processo sia per la bromobenzina, che per l'o-bromotoluene il rendimento nella seconda preparazione era sensibilmente uguale a quello della prima e diminuiva soltanto di poco nella terza preparazione.

Versammo in un pallone gr. 500 di etere, lavato con acqua e distillato sulla calce e sul sodio, e gr. 10,25 di sodio tagliato in fili sottili e quando cessò lo sviluppo di bolle d'idrogeno aggiungemmo gr. 35 di bromobenzina e gr. 38,1 di o-bromotoluene.

La reazione avviene soltanto a caldo e si compie facendo bollire a ricadere per circa 12 ore, nel quale tempo il sodio viene tutto consumato. Il prodotto fu filtrato, il residuo sul filtro fu lavato con etere finchè questo passò incoloro, il filtrato fu lavato

[1] L. c.

[2] Berichte 1884, 2652.

con acqua, disseccato con cloruro di calcio e dopo avere scacciato l'etere fu distillato frazionatamente.

Si raccolsero le seguenti frazioni :

85-100°, benzina,

100-120°, toluene;

140-160°, bromobenzina (perchè più pesante dell' acqua , contiene bromo e ridistillata bolle a 149-152°).

160-185°, o-bromotoluene (perchè più pesante dell'acqua, contiene bromo e ridistillato bolle a 181-183°).

200-256°; 256-300° scarse porzioni.

Nel pallone rimase un residuo oscuro alquanto abbondante, che col raffreddamento si rapprese; ma non si riesce a ricavarne prodotti cristallizzati.

Ripetemmo l'esperienza adoperando il doppio di bromocomposti e di sodio, e sempre coi medesimi risultati. Il residuo del pallone, quantunque la prima distillazione sia stata eseguita nel vuoto senza oltrepassare i 200°, era sempre catramoso e non cristallizzabile.

Le frazioni bollenti tra 200 e 300° furono ridistillate e si raccolsero le seguenti frazioni :

200-240°; 240-256°; 256-268°; 268-290°.

Pesavano ciascuna circa 1 gr. e tutte e quattro si solidificavano completamente raffreddandole con miscuglio frigorifero.

Le frazioni 256-268° o 268-290° riunite assieme e trattate con un volume eguale di alcool e un peso uguale di bromo diedero uno scarso deposito di cristalli aghiformi, che cristallizzati dall'alcool fusero a 166-170°. Era circa 1 decigrammo.

L' olio rimasto inalterato, trattato con una nuova quantità di bromo non diede alcun deposito solido. Le frazioni 200-240° e 240-256° nelle identiche condizioni non reagirono con bromo.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università. Gennaio 1895.

Sugli acidi fenilnitrocinnamici e sui loro isomeri stereometrici;

di MARUSSIA BAKUNIN.

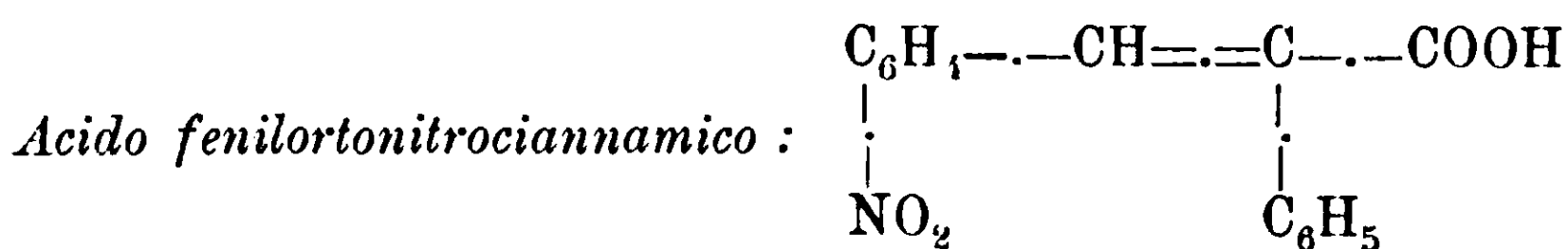
La sintesi di questi acidi è stata annunziata nel Rendiconto della R. Accademia di Scienze Fisiche e Matemàtiche di Napoli ([1]).

Come gli altri composti analoghi, essi sono stati preparati, al solito, riscaldando in apparecchio a ricadere per sei ore alfatoluato sodico e nitrobenzaldeidi in quantità equimolecolare con anidride acetica.

I prodotti della reazione furono sostanze solide a freddo, per l'orto uniformemente bruna, pel meta e pel para a struttura poliedrico-raggiata, giallo-ranciata pel primo, verde-gialliccia pel secondo. Dopo aver fatto bollire questi prodotti con un po' d'acqua calda, li si addizionò con acqua fredda fino a non avere più intorbidamento e separate dalle acque madri acetiche le parti solide, le si trasformò in sale sodico scaldandole con soluzione di carbonato al 20 $^{0}/_{0}$. Dei tre sali il para solo si rapprese in massa solida, formata di lunghi aghi setacei di color giallo canario, e anche aggiungendo altra acqua si separarono per raffreddamento dei fiocchetti gialli assai belli, che furono raccolti e analizzati.

Le tre soluzioni alcaline trattate 5 volte con etere per eliminarne l'aldeide libera, lasciarono precipitare per l'aggiunzione di acido cloridrico le sostanze grezze, dalle quali si ricavarono i tre acidi.

Acido fenilortonitrociannamico :

$$\begin{array}{llll} C_6H_4 & -.-CH=.=C & -.-COOH \\ \vdots & \vdots & \\ NO_2 & C_6H_5 & \end{array}$$

La sostanza spugnosa, giallo-rossiccia, precipitata dall'acido cloridrico nella soluzione alcalina, fu trattata ripetutamente con acqua e acqua e alcool, aumentando sempre più il grado alcoolico, fino ad usare alcool solo, sempre filtrando a caldo e separando il de-

([1]) Oglialoro e Rosini, Serie II, voi. IV, fasc. 3°, p. 44.
Oglialoro e Bakunin, Serie II, vol. IV, fasc. 4°, p. 106.

pósito ottenuto per raffreddamento. Le prime porzioni fondevano male, alcune attorno i 250° ed è la parte che prima si separa dai varii trattamenti, altre a 155-185° e 180-190°, sopratutto dalle prime soluzioni acquose e idroalcooliche; le migliori poi, che sono quelle ricavate dagli ultimi trattamenti con alcool solo, fondevano a 194-196°.

Nelle successive preparazioni si preferì omettere i trattamenti acquosi e idroalcoolici e per avere l'acido assolutamente puro, lo si riottenne dal sale baritico. Si presenta allora di un bel colore giallo-paglierino in cristalli triclini, prismi rettangolari corti splendenti simili a romboedri, e fonde a 195-196°; è questo l'acido fenilortonitrocinnamico.

Nell'acqua fredda e calda è egualmente poco solubile, molto nell'alcool, sopratutto se bollente, abbastanza nell'etere e nella benzina, è poco solubile a freddo, molto a caldo nel cloroformio.

Analizzato si sono avuti i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,2630 di acido gr. 0,644 di CO_2 e gr. 0,1070 di H_2O;
II. Da gr. 0,2155 di acido gr. 0,5295 di CO_2 e gr. 0,087 di H_2O;
III. Da gr. 0,2166 di acido cc. 9,5 di N a 12°.5 e 755 mm., corrispondenti a cc. 8,89 a 0° e 760 mm. di pressione.

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.
Carbonio	66,78	67,00	—
Idrogeno	4,52	4,48	—
Azoto	—	—	5,16

La teoria per $C_{15}H_{11}NO_4$ vuole:

$$C = 66,91 \qquad H = 4,08 \qquad N = 5,20$$

Assieme all'acido fenilortonitrocinnamico si è ottenuta un'altra sostanza f. a 146-147°, benissimo cristallizzata, che ha la stessa composizione.

Essa venne ritrovata nell'estratto etereo delle acque acetiche, lasciate a spontanea evaporazione. I cristallini prismatici o tabulari, giallo-paglierini, splendenti e trasparenti erano mischiati a gran quantità di sostanza resinosa, dalla quale faticosamente vennero meccanicamente separati; ricristallizzati poi dall'alcool si ebbero

dei cristalli monoclini ordinariamente in corti prismi compressi giallo-paglierini purissimi fondenti a 146-147°. Si ebbe cura di ritrattare con etere la parte resinosa, perchè si depositassero nuovi cristalli sempre per spontanea evaporazione. Ma nelle mie preparazioni in tutto non si potettero ricavare più di 2 gr. di sostanza.

Questo acido ha lo stesso punto di fusione dell'acido ortonitrobenzoico ed in principio credetti che fosse appunto lo stesso, ma la composizione centesimale è assolutamente diversa, infatti l'acido ortonitrobenzoico vuole:

$$C = 50,2 \qquad H = 2,9 \qquad N = 8,3$$

mentre per questa nuova sostanza si sono avuti questi risultati analitici:

I. Da gr. 0,2335 di sostanza, gr. 0,571 di CO_2 e gr. 0,0885 di H_2O;

II. Da gr. 0,2342 di sostanza, cc. 10,3 di N a 19° e 760 mm., corrispondenti a cc. 9,42 a 0° e 760 mm.;

III. Da gr. 0,2247 di sostanza, cc. 10,4 di N a 19° e 752 mm., pari a cc. 9,41 a 0° e 760 mm.

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.
Carbonio	66,69	—	—
Idrogeno	4,21	—	—
Azoto	—	5,05	5,25

Sorto il dubbio, che questa sostanza fosse un isomero stereometrico, riandai tutti i lavori fin' ora fatti in proposito sull' acido cinnamico.

Glaser, Barisch (1), Leukart (2), Jutz (3), Plöch (4), Förrer (5), Michael e Brown (6), Erlenmeyer (7), Anchultz e Selden (8), Roser

(1) Ber. **12**, *b*, 2020.
(2) Ber. **15**, *a*, 788.
(3) Ber. **15**, *a*, 17.
(4) Ber. **15**, *b*, 1946.
(5) Ber. **16**, *a*, 854.
(6) Ber. **19**, *a*, 1378; Ber. **20**, 550; Journ. Pr. Ch. **35**, 327.
(7) Ber. **19**, *b*, 1936.
(8) Ber. **15**, 2159.

e Haselof ([1]), Michael e Pendleton ([2]), Aronstein e Hollemann ([3]) han tutti compiuto numerose e interessanti ricerche sui composti alogenati dell'acido cinnamico.

Si è potuto così constatare l'esistenza di quattro acidi monocloro e monobromocinnamici e di parecchi acidi dialogenocinnamici isomeri e di alcuni derivati di tutti questi corpi. Il comportamento analogo, che presentano taluni di questi composti, la facilità scambievole di trasformazione degli stessi, fece concludere, dopo moltissime controversie, per l'esistenza di due serie isomeriche in questi derivati dell'acido cinnamico, alle quali corrispondono rispettivamente due composti monoalogenici in posizione α e in posizione β e dei composti bialogenici differenti. Ma dei due acidi cinnamici, dai quali avrebbero dovuto derivare queste due serie, solo quello fondente a 133° era noto. Fu il Liebermann ([4]), che in una serie di lavori su gran quantità di prodotti secondarii della coca, rintracciò in piccola quantità un isomero dell'acido cinnamico ordinario f. a 68°, che chiamò acido allocinnamico; avendo già dato il nome di isocinnamico ad un prodotto f. a 57°, trovato anch'esso nella coca, e che considera come forma meno stabile dell'acido allocinnamico.

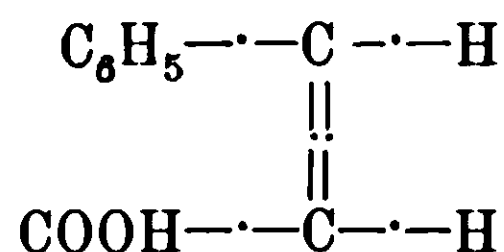
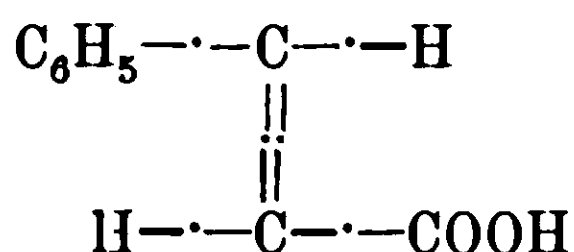
L'acido allocinnamico tende a trasformarsi con gran facilità nell'acido f. a 133°, anche per la sola azione luminosa.

A questi acidi corrispondono sali ed eteri metilici differenti.

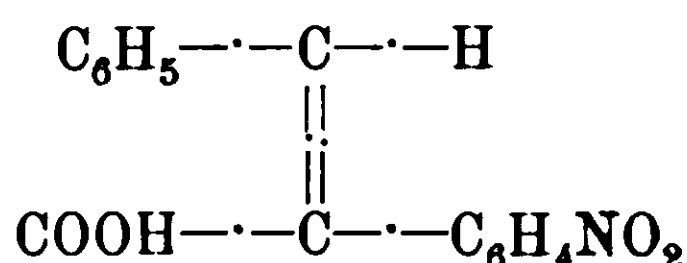
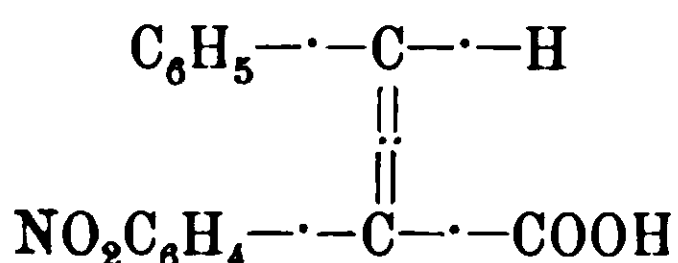
La sintesi di questo acido f. a 68° col metodo di Claisen, aldeide benzoica ed etere acetico e col metodo di Perkin, partendo da parecchi chilogrammi di aldeide, tentata dette risultati negativi ([5]). Invece Liebermann riuscì a preparare acido allocinnamico decomponendo l'acido benzilidenmalonico nella ligroina ([6]). Ma la sintesi più importante è quella dell'acido fenilpropiolico, che coll'acido bromidrico dà l'acido bromocinnamico del Brown, β-bromoallocinnamico, il quale ridotto genera proprio l'acido allocinnamico ([7]).

([1]) Ber. **20**, *a*, 1576.
([2]) Journ. Pr. Ch. **40**, 63.
([3]) Ber. **22**, *a*, 1181.
([4]) Liebermann, Ber. **23**, *a*, 141, 512; *b*, 2510; **24**, *a*, 1101.
Liebermann e Hartmann **24**, *b*. 2582; Erlenmeyer, **23**, *b*, 2515.
([5]) Liebermann, Ber. **23**, *a*, 512; *b*, 2510.
([6]) Ber. **26**, 1571.
([7]) Ber. **25**, *a*, 950.

Questa sintesi permette di stabilire, con quasi sicurezza, le formole spettanti ai due acidi isomeri. Delle due formolo razionali la pianosimmetrica e l'assialesimmetrica, che si possono dare a questi acidi

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\text{—·—}C\text{—·—}H & \qquad & C_6H_5\text{—·—}C\text{—·—}H \\ \| & & \| \\ H\text{—·—}C\text{—·—}COOH & & COOH\text{—·—}C\text{—·—}H \end{array}$$

la pianosimmetrica è la sola possibile per l' acido allocinnamico, non potendo diversamente rotare nello spazio gli atomi di carbonio legati tra loro per tre valenze, quando l' acido fenilpropiolico si trasforma nell'acido allocinnamico.

Analogamente per i due acidi fenilortonitrocinnamici si dovrebbe ammettere una simile differenza di sistemazione molecolare e quindi anche ad essi si dovrebbero applicare le due formule

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\text{—·—}C\text{—·—}H & \qquad & C_6H_5\text{—·—}C\text{—·—}H \\ \| & & \| \\ NO_2C_6H_4\text{—·—}C\text{—·—}COOH & & COOH\text{—·—}C\text{—·—}C_6H_4NO_2 \end{array}$$

Per la facilità maggiore con cui si forma l'acido f. o. n. cinnamico f. a 195°, si dovrebbe ad esso, analogamente all' acido cinnamico f. a 133°, dare la prima formula, e l'isomero f. a 146–147° dovrebbe chiamarsi acido allofenilortonitrocinnamico.

Bisogna però ricordare, che il non aver ottenuto fin' ora acido allocinnamico dalla sintesi della benzaldeide ed acetato sodico ed il non aver potuto trasformare l' isomero f. a 146° in quello f. a 195° nè col calore, nè coll'ebollizione con jodio e solfuro di carbonio ([1]), ci deve fare dubitare sull' analogia della costituzione dell' acido f-o-n-cinnamico f. a 146° e dell' acido allocinnamico f. a 68°. In ogni modo averlo trovato nell' estratto etereo acetico, ciò che l'avvicina all'acido allocinnamico, anch' esso trovato dal Liebermann nelle porzioni più solubili, è una ragione che milita in favore all'ipotesi dell'esistenza di un acido allofenilnitrocinnamico.

Lo studio più accurato di questa importante sostanza, che sarà

([1]) V. Liebermann, Ber. **23**, *b*, 2514.

fatto, appena il materiale in corso di preparazione sarà pronto, come anche i risultati di alcune ricerche, or ora iniziate, per preparare gli acidi nitrofenilcinnamici dagli acidi n-f-propiolici condensati colla benzina, ricerche che dovrebbero condurci agli alloisomeri, ci permetteranno forse di stabilire con precisione la natura e la formula di questo acido.

Inoltre, si è già intrapresa la preparazione dell' acido fenilcinnamico in quantità piuttosto abbondante per assicurarci se insieme ad esso si forma l'isomero stereometrico.

Le porzioni fondenti ad alta temperatura (230°) ottenute nella preparazione dell'acido fenilortonitrocinnamico, non erano che acido ortonitrocinnamico, che purificato fondeva a 237-239° e colorava in blù l'acido solforico, e dal quale si potette anche ricavare l'ortonitrocinnamato baritico.

Acido fenilmetanitrocinnamico.

La purificazione di questo acido ha presentato molte difficoltà. La sostanza grezza di un colore carnicino, sottoposta ai soliti trattamenti acquosi, acquosi alcoolici e alcoolici, non dette che mescolanze con cattivi punti di fusione, gialle e brutte dalle acquose alcooliche, quasi bianche e di aspetto apparentemente buono dalle alcooliche, ma anche queste ultime con attenta osservazione si mostravano costituite da due sostanze diverse.

La quasi uguale solubilità di queste sostanze nei solventi ordinarii, l' insolubilità del loro sale di cadmio e di piombo, l' inefficacia del sale di bario e di altri ancora rese assai penoso il compito della sua purificazione. Operando su piccole quantità si potette ottenere esigue porzioni di acido puro trattando, sempre a caldo, la sostanza ripetutamente col cloroformio, colla benzina ed in ultimo cristallizzandola dall'alcool bollente. L'acido che si ricavò fondeva a 181-182° ed era costituito da cristalli triclini in prismi allungati talvolta geminati, splendenti, giallicci. Analizzato dette questi risultati :

I. Da gr. 0,222 di sostanza, gr. 0,546 di CO_2 e gr. 0,085 di H_2O;
II. Da gr. 0,168 di sostanza, gr. 0,411 di CO_2 e gr. 0,066 di H_2O;
III. Da 0,2644 di sostanza, cc. 11,6 di N a 12° e 754,5 mm. di pressione, pari a cc. 10,87 a 0° e 760 mm.

E calcolando per cento :

	I.	II.	III.
Carbonio	67,07	66,72	—
Idrogeno	4,25	4,36	—
Azoto	—	—	5,17

Quanto all'altra sostanza, che inquinava l' acido f. a 181^0, si è potuta ottenere svaporando le soluzioni benziniche fredde, dopo averle filtrate e cristallizzando il residuo dall' alcool bollente. Il punto di fusione è quello dell'acido fenilortonitrocinnamico, attorno i 195^0 e la composizione elementare è proprio identica a quella degli acidi fenilnitrocinnamici come risulta da queste analisi :

I. Da gr. 0,223 di sostanza, gr. 0,549 di CO_2 e gr. 0,093 di H_2O;

II. Da gr. 0,1899 di sostanza, gr. 0,4651 di CO_2 e gr. 0,0782 di H_2O.

E perciò in cento parti :

	I.	II.
Carbonio	67,14	66,79
Idrogeno	4,43	4,57

Il sale di bario preparato con questa porzione conteneva circa l' 11 % di acqua di cristallizzazione e attorno il 17 % di bario, cifre corrispondenti a quelle dell' ortonitrofenilcinnamato baritico direttamente preparato.

La quantità troppo esigue di acidi puri, che potetti ottenere con questa purificazione assai penosa ed incompleta, m' indusse a tentare altra via, tanto più che operando su prodotti più abbondanti di altre preparazioni i risultati erano stati assai peggiori.

Il sale magnesiaco solubilissimo servì all'uopo abbastanza bene. Si trasformarono in sale porzioni fondenti a 165-180^0 e 160-170^0, talune polverose e giallognole, tal'altre cristalline e bianche, tutte precedentemente cristallizzato dal cloroformio e dalla benzina e dall' alcool, quando s' era tentata la separazione degli acidi con questi solventi.

Nè pazienza, nè tempo fu risparmiato in questa preparazione e le varie porzioni furono accuratamente riunite, secondo il punto di fusione, l'aspetto cristallino ed il colore più o meno giallo per l'inquinamento di sostanza resinosa.

Dalle varie soluzioni del sale magnesiaco si ricavarono per raffreddamento ed evaporazione depositi diversi: i primi, cioè i meno solubili, sempre più puri e quasi bianchi, gli ultimi e le acque madri ritenevano una tinta giallognola. Precipitando con acido cloridrico sia il sale magnesico ridisciolto, sia le acque madri, si ebbero delle sostanze polverose, del tutto bianche o bianco-giallognole, che vennero cristallizzate frazionatamente dall' alcool. Da questo si depositano in parte sotto forma di cristalli splendenti, grossi prismi giallo paglierini, f. 181-182° ed in parte sotto forma di fiocchi bianchissimi, con splendore sericeo, fatti da aghetti tanto sottili, da apparire nell' insieme talvolta come bambagia e talvolta addirittura come polvere, fondenti tra 190-194-196°. I miscugli con punti di fusione non buoni tra 130 e 175° venivano risottoposti più volte al medesimo trattamento e così si giunse a separare i due composti abbastanza bene. L'acido, col punto di punto di fusione più basso, si ritrovò di preferenza nelle porzioni di sale magnesiaco meno solubili in acqua; mentre l'altro, col punto di fusione più elevato, sopratutto nelle acque madri dei varii trattamenti; anche rispetto l'alcool presentano una simile loggera differenza di solubilità.

L'acido f. a 181° è evidentemente dell' acido f-m-n-cinnamico puro; non così la sostanza f. verso 195°, che si ottenne sempre identica in tutte le preparazioni.

Si credette dapprima che l'aldeide metanitrobenzoica ritirata da Tromsdorff, benchè fondesse a 58° e cominciasse a rammollirsi a 52°, dovesse essere inquinata dall'isomero orto f. a 46° e così poteva spiegarsi l'analogia di questo acido col fenilortonitrocinnamico e per la composizione elementare, e pel punto di fusione, e pei risultati analitici del sale baritico, ottenuto la prima volta. Ma l'aspetto assolutamente diverso da quello dell'acido f-o-n-cinnamico direttamente preparato, mi fece dubitare che fosse o acido f-o-n-cinnamico ancora mischiato al meta, o addirittura un'altra sostanza. Si ripetette la preparazione del sale baritico, ma benchè si avesse questa volta un sale bellissimo, assolutamente diverso dall'f-o-n-c-baritico, non valse a chiarire il dubbio. Perchè, per quanto si ripetessero le cristallizzazioni del sale, l'acido che se ne ricavò fondeva già verso 191° ed una porzione disciolta in alcool lasciò un primo deposito sericeo, simile a bambagia, saponaceo al tatto,

fatto da sottilissimi aghetti, che fondeva con leggero precedente umettamento a 195-196^0 e la cui combustione dette risultati corrispondenti a quelli degli acidi fenilnitrocinnamici, con un po' di acqua in più, per la gran difficoltà con cui la sostanza brucia.

Da gr. 0,3127 di sostanza, gr. 0,7665 di CO_2 e gr. 0,1304 di H_2O.

E calcolando per cento :

$$C = 66{,}85 \qquad H = 4{,}62$$

Ma gli altri depositi anche ad occhio nudo lasciavano scorgere molto evidentemente dei cristalli gialletti, laminosi f. verso 181^0. Si ricorse perciò all' etere metilico partendo dal deposito qui sopra analizzato, e questo etere, assolutamente diverso da quello dell' acido meta f. a 181^0 e dell' orto direttamente preparato, mi indusse a ritenere questa sostanza f. verso 195^0, non come acido fenilortonitrocinnamico, ma come un isomero stereometrico del meta, nè più, nè meno come nell' orto la sostanza f. a 146^0, fu considerata come isomerica a quella f. a 195^0.

Quale delle due formule l' assiale o la pianosimmetrica spetterebbe a ciascuno di questi acidi metanitrofenilcinnamici è impossibile per ora definire, tanto più che queste sostanze si ottengono nella preparazione quasi in eguale quantità. Ma gli studii in corso su tutti questi isomeri, il materiale disponibile di questi due acidi, per ora non completamente purificato, permetteranno in una prossima memoria di stabilire bene questi punti ancora incerti.

È probabile, che l' essere talvolta partiti da sostanze fondenti bene e poi, dopo successive cristallizzazioni alcooliche e preparazione di sali baritici e sodici, avere ottenuto queste sostanze con punti di fusione meno buoni, sia dovuto a parziale trasformazione di uno in un altro isomero.

Ma non fu possibile constatare questa trasformazione, nè facendo bollire ciascuno dei due isomeri con $^1/_{10}$ di jodio, solfuro di carbonio e alcool, per disciogliere l' acido insolubile nel solfuro di carbonio, nè facendo bollire l'isomero f. a 196^0 con HJ. Nel primo caso la sostanza rimase inalterata; nel secondo l'HJ si decompose deponendo gran quantità di jodio, ed il liquido della reazione non precipitò nè coll'acqua, nè col carbonato sodico, ma solo coll'acido cloridrico dando un deposito nero caseoso, che non si scolora col-

l'ebollizione col carbone e, cristallizzato dall'alcool, lascia sul platino un lieve residuo.

I due isomeri sono solubilissimi nell'alcool bollente, assai meno se freddo, abbastanza nel cloroformio e nella benzina, quasi affatto nell'etere ordinario, nell'etere di petrolio, nel solfuro di carbonio. L' isomero fondente verso 196^0 ha sempre un grado di solubilità maggiore, ma non tale da recare un gran vantaggio per la separazione di queste due sostanze.

Acido fenilparanitrocinnamico.

È l'acido che si prepara più facilmente. L' acido grezzo, precipitato con acido cloridrico, dopo essere stato lavato, fu scaldato con acqua, acqua e alcool a volumi eguali ed alcool solo.

Nell'acqua e nell'alcool diluito si scioglie poca sostanza, che si deposita in fiocchetti, di un bel colore giallo canario con punti di fusione non buoni tra 100 e 135^0 e talvolta anche più alti fino a 185 e 190^0.

Dalla soluzione alcoolica si deposita in abbondante quantità una sostanza che, tolti i primi trattamenti, i cui punti di fusione oscillano tra 110 e 150^0 e 180 e 200^0, fonde peraltro bene tra 213-214^0 e si presenta in prismi o aghetti, la cui forma cristallina non si è ancora potuta determinare con sicurezza, giallo-paglini con la composizione del nuovo acido fenilparanitrocinnamico.

I. Da gr. 0,2341 di sostanza di prima cristallizzazione gr. 0,5724 di CO_2 e gr. 0,0932 di H_2O.

II. Da gr. 0,4122 della medesima porzione gr. 1,0029 di CO_2 e gr. 0,1607 di H_2O.

III. Da gr. 0,4900 di sostanza decolorata con carbone animale gr. 1,2000 di CO_2 e gr. 0,187 di H_2O.

IV. Da gr. 0,2401 della porzione precedente $V\frac{12^0}{756,4}$ =cc. 10,5 di N, cioè pari a $V\frac{0^0}{760} = 9,87$ cc.

E per cento parti :

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	66,68	66,35	66,79	—
Idrogeno	4,42	4,33	4,23	—
Azoto	—	—	—	5,16

Questo acido è poco solubile nell'acqua, ma si scioglie bene nell'alcool sopratutto caldo; nell'etere, nella benzina, nel cloroformio è alquanto solubile; nell'etere di petrolio quasi affatto. Bollito con carbone animale si scolorisce diventando di un giallo paglino sbiadito e conserva il punto di fusione.

I depositi sia acquosi, sia acquosi alcoolici richiamarono molto la mia attenzione, perchè avendo trattato tutte le porzioni riunite con benzina bollente, per svaporamento della soluzione filtrata, si ottennero dei cristalli giallo chiari prismatici, frammisti ad altra sostanza polverosa. I cristalli separati meccanicamente con staccio e ridisciolti in alcool bollente si depositarono per raffreddamento sotto forma di lunghi aghi, giallo intensi, splendenti.

Separati furono compressi tra carta; dalle acque madri, lasciate a sè, si separarono dei cristalli simili ai precedenti, solo più belli, che erano contenuti in un liquido oleoso, che parve fosse la medesima sostanza non pura. La polvere rimasta nella separazione collo staccio, benchè fosse stata disciolta in cloroformio e benzina, non potette essere purificata e ritiene il punto di fusione non buono.

La nuova sostanza gialla è poco più solubile del para, sia nell'acqua, sia nell'alcool e si comporta cogli altri solventi del para come coll'alcool. Fonde a 95-105^0; si presenta in cristalli acicolari del sistema rombico con notevole dicroismo giallo e giallo verdiccio; analizzata dette questi risultati :

I. Da gr. 0,2011 della 1[a] porzione gr. 0,4624 di CO_2 e gr. 0,0943 di H_2O;
II. Da gr. 0,2075 della medesima porzione gr. ,4805 di CO_2 e gr. 0,0972 di H_2O;
III. Da gr. 0,1961 della medesima porzione tenuta nel vuoto gr. 0.4618 di CO_2 e gr. 0,0903 di H_2O;
IV. Da gr. 0,1810 della medesima porzione tenuta nel vuoto più tempo gr. 0,4324 di CO_2 e gr. 0,0849 di H_2O;
V. Da gr. 0,1575 della seconda porzione già un po' appanata gr. 0,3649 di CO_2 e gr. 0,0794 di H_2O;
VI. Da gr. 0,1892 di sostanza azoto determinato gr. 0,0092.

E calcolando in cento parti :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbonio	62,71	63,15	64,22	65,15	63,31	-
Idrogeno [1]	5,20	5,20	5,11	5,21	5,60	—
Azoto	—	—	—	—	—	4,87

Per $C_{15}H_{11}NO_4 . H_2O$ la teoria vuole :

$$C = 62,71 \qquad Az = 4,87 \qquad H = 4,52$$

Pareva perciò questa sostanza essere un idrato dell'acido fenilparanitrocinnamico f. a 214°, come lo mostravano i risultati elevati pel carbonio nelle porzioni tenute nel vuoto, che, per un disidratamento graduale, tenderebbero a trasformarsi nell'acido anidro f. a 214°. Ma l'elevazione del punto di fusione non raggiunse mai questa temperatura e si mantenne al disotto di 150°.

Presi a studiare accuratamente questa sostanza in cerca di un metodo di separazione più spiccio e più esatto, servendomi del materiale fornito anche da altre preparazioni, in generale sempre dalle porzioni acquose e idroalcooliche, tutte aventi punti di fusione non buoni ed in parte bassi.

I sali di piombo, di stronzio, di calcio insolubili, il sale di cadmio poco solubile; i sali di magnesio, ammonio e bario solubili, tentati dovettero essere tralasciati; perchè anche quando non intrigano maggiormente la purificazione, essendo parzialmente solubili in alcool, come avvenne pel sale di cadmio, non giovano in nessun modo alla separazione, per il comportamento quasi identico dell'acido fenilparanitrocinnamico e della sostanza gialla. La quale benchè sempre più solubile, in ispecie nel sale baritico, non giunge mai a liborarsi completamente da una certa quantità del para, che le rimane strettamente unito.

Si riunirono allora tutte le porzioni fondenti a bassa temperatura, sia derivanti da questi sali, sia dai primi trattamenti alcoolici della sostanza grezza e si ricorse alla cristallizzazione frazionata dai varii solventi.

[1] La quantità di H in eccesso è dovuta al fatto che si usavano spirali di rame riscaldate a 100° e alla difficoltà con cui la sostanza brucia.

L' alcool ed i solventi ordinarii sciolgono meglio la sostanza gialla, ma anche così la separazione riesce penosissima per la difficoltà con cui la parte gialla si libera da un po' di acido fondente a 214°, che rimane colle porzioni più solubili. Ma d' altra parte avendo visto che l' acetone, l' etere, lo xilol, l' etere di petrolio, ecc. si comportano o peggio dell'alcool o come questo, non vi fu di meglio che servirsi di esso nella purificazione.

Separata così la parte meno solubile costituita da acido f. verso 200°, si ebbero poi parecchi depositi di cristalli caratteristici prismatici lunghi uno e grossi mezzo centimetro, giallo-cedrini, trasparenti, dicroici, molto belli, misti ad una sostanza polverosa fondente male (115-200°), dalla quale si separarono meccanicamente. Questi cristalli perdono assai rapidamente la loro trasparenza, anche col semplice asciugarsi, subendo un appannamento, quasi una porcellanizzazione dalla periferia al centro; cosicchè tagliando un cristallo, vien fatto di vedere, se la trasformazione non è stata completa, un nucleo trasparente, che si appanna appena tagliato, certo per perdita di acqua di cristallizzazione. Fondono nel nucleo non trasformato verso 95°-105°, nella periferia a 135-140°. Non si potette di questi cristalli nè determinare la forma cristallina, nè l'acqua di cristallizzazione, perchè appannatisi con tanta rapidità ed essendo ancora mischiati a sostanza amorfa, si andò per ricristallizzarli, ma per quanto si variasse il grado alcoolico, la concentrazione della soluzione, le condizioni di temperatura e di lunghezza di tempo, non si giunse più a ottenere questi grossi cristalli. Forse partendo da quantità maggiore di sostanza si formeranno, perchè la prima volta si depositarono per raffreddamento da una soluzione sufficientemente concentrata. Anche per altre porzioni si osservò questo appannamento, meno spiccato per le polvere cristalline, e ancora meno per i cristalli aghiformi, che conservano per anni il loro splendore. Ma tutte o col tempo, o per azione del calore, o del vuoto pneumatico tendono a trasformarsi in una sostanza giallo f. a 138-143° e mai a temperatura superiore.

La formazione costante di questo prodotto di disidratazione fus. verso 140° fece pensare all' esistenza di un isomero stereometrico dell'acido para ordinario.

Vediamo intanto come si comporta questa sostanza.

Una porzione recentemente cristallizzata fu esaminata in diversi giorni.

I. Da gr 0,3198 di sostanza gr. 0,7384 di CO_2 e gr. 0,1322 di H_2O;

II. Da gr. 0,2677 della medesima porzione il giorno dopo gr. 0,6223 di CO_2 e gr. 0,1125 di H_2O;

III. Da gr. 0,2614 della medesima porzione 4 giorni dopo gr. 0,1078 di H_2O e gr. 0,6063 di CO_2;

IV. Da gr. 2466 di questa porzione ricristallizzata gr. 0,5690 di CO_2 e gr. 0,1010 di H_2O;

V. Da gr. 0,3034 di un' altra porzione, tenuta lungo tempo nel vuoto opaca e polverosa f. 136-140°, gr. 0,7071 di CO_2 e gr. 0,1215 di H_2O.

Per cento parti :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbonio	62,96	63,29	63,19	62,92	63,56
Idrogeno [1]	4,59	4,67	4,58	4,55	4,44

Per $6(C_{15}H_{11}NO_4) \, . \, 5H_2O$

$$C = 63,38 \qquad H = 4,46$$

Una parte di acqua, dunque, di questo idrato si elimina con maggiore facilità a temperatura ordinaria sia nel vuoto, sia per lunga stazione.

In cambio se lo si riscalda a 100-110° perde tutta l'acqua e dà una massa giallo-canario matta. Se poi raggiunge la temperatura di fusione, per raffreddamento si rapprende in una massa giallo-olio, resinosa e trasparente, che riscaldata a temperatura bassa diventa di nuovo opaca e fragile.

Il punto di fusione si innalza molto fin da quando l'idrato perde $^1/_6$ dell'acqua di cristallizzazioue fondendo a 136-140°, totalmente disidratata fonde costantemente a 140-143°, con umettamento a 138°, ma riunita in massa nel crogiuolo fonde a temperatura più bassa, già verso 120° è tutta trasformata in liquido.

[1] Nelle combustioni venne evitato l' errore dell' acqua scaldando a 160° le spirali di rame posti in due tubi da saggio l'uno capovolto nell'altro.

Determinando la perdita in peso dell' idrato riscaldato in stufa a 100-110° i risultati furono concordi a quelli indirettamente ottenuti colle combustioni, corrispondenti cioè alla formula

$$C_{15}H_{11}NO_4 . H_2O ,$$

che vuole acqua per cento 6,27.

I. Da gr. 0,3929 della porzione analizzata N. V, Tav. precedente, si ebbe una perdita in peso di gr. 0,0212;

II. Da gr. 0,1165 di cristalli, raccolti da tre anni e già un po' opachi fondenti ancora tra 90 e 107°, gr. 0,0072 di perdita in peso;

III. Da gr. 0,2579 di una porzione recentemente raccolta fondente a 95-107° una differenza in peso di gr. 0,0161;

IV. Da gr. 1,0760 della porzione precedente, dieci giorni dopo, una perdita in peso di gr. 0,0674 disseccati in corrente di aria calda.

E in cento parti :

	I.	II.	III.	IV.
Acqua	5,39	6,17	6,24	6,26

Di questo acido disidratato si fecero parecchie combustioni, che presentano l' inconveniente di filare, per la tendenza che ha la sostanza di lasciare uno strato di carbone sulle pareti del tubo, per bruciare il quale si richiede una corrente di ossigeno di lunga durata, ciò che porta con sè un errore considerevole per l'acqua. Infatti in una prima combustione, nella quale la corrente di ossigeno durò circa tre ore, si ebbe 67,30 pel carbone e 4,94 per l'idrogeno. In una seconda si eliminarono, per quanto fu possibile, le cause d'errore, cercando di far bruciare il carbone depositatosi col girare il tubo sul fornello, prima di attaccare l'ossigeno, quest' ultimo dovette tuttavia passare per più di un' ora, i risultati furono assai più soddisfacenti. Nella terza combustione per quanta pena si prendesse per far bruciare il carbone, non si giunse allo scopo, dovendo questa volta attendere più di tre ore prima che l'ossigeno spuntasse :

I. Da gr. 0,1039 di sostanza disseccata (V. Tav. pr. an. 2) gr. 0,2564 di CO_2 e gr. 0,0162 di H_2O;

II. Da gr. 0,2276 di sostanza disseccata (V. Tav. pr. an. 3) gr. 0,5579 di CO_2 e gr. 0,0889 di H_2O;

III. Da gr. 0,2046 di sostanza cristallizzata dalla benzina e disseccata gr. 0,5011 di CO_2 e gr. 0,0844 di H_2O.

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.
Carbonio	67,30	66,85	66,79
Idrobeno	4,94	4,34	4,58

cioè proprio le cifre richieste dagli acidi fenilnitrocinnamici C=66,87 H = 4,08 e questa sostanza gialla dovrebbe perciò essere l'isomero stereometrico dell'acido para f. a 214°.

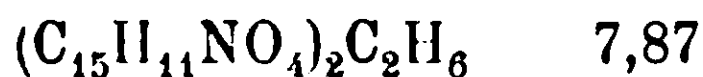
La facilità con cui questo isomero si idrata nelle soluzioni di alcool birettificato, fece presupporre un'egual facilità di addizione, rispetto gli altri solventi.

Infatti una porzione precedentemente disidratata si sciolse in *alcool assoluto*. La solubilità è grandissima, tanto che il riscaldamento riesce inutile anche per piccole quantità di alcool. Non disponendo di molto materiale, si dovette cristallizzare dall'alcool assoluto solo due grammi di sostanza, che in pochissimo alcool si sciolsero a freddo. Si lasciò la soluzione nel vuoto sull'acido solforico a spontanea evaporazione, evitando così l'idratamento dell'alcool.

Ma il deposito nel vuoto non si ottenne, che a completa evaporazione, rimanendo uno strato compatto, giallo paglino, splendente. Asciugato tra carta fu analizzato tre ore dopo e perdè 8,63 $^0/_0$ di peso.

Da gr. 0,4333 di acido gr. 0,0374 di perdita in peso riscaldato a 120°.

Ciò che corrisponde a circa mezza molecola di alcool per

$$(C_{15}H_{11}NO_4)_2C_2H_6 \qquad 7,87$$

Ma la grande facilità con cui l'alcool si sprigiona, tanto che lasciato un giorno all'aria perdette 5,1 $^0/_0$ in peso, ci fece dubitare dei risultati, essendo possibile che la perdita in peso derivasse, sia solo da uno sprigionamento di alcool meccanicamente conte-

nuto nei pezzetti, sia effettivamente da alcool di cristallizzazione facilmente eliminabile. In favore di questa ipotesi sta il cambiamento di colore da giallo paglino splendente a giallo canario matto; ma in tal caso, come ognuno comprende, l'evaporazione totale nel vuoto è condizione sfavorevolissima, e solo operando su quantità maggiori e cercando di ottenere in tal modo un deposito per raffreddamento, o per lo meno per parziale evaporazione, si potrà evitare questo inconveniente. La sostanza perde, durante il riscaleamento nel tubetto di fusione, l'alcool di cristallizzazione e fonde poi come sostanza anidra.

Dall'acqua. — Avendo poi cristallizzato l'acido anidro direttamente dall'acqua, sciogliendolo a caldo e riottenendolo per raffreddamento quasi tutto con sufficiente rapidità, perchè poco solubile in acqua, lo è quasi affatto a freddo, lo si ebbe cristallizzato in aghetti sottilissimi, setosi, splendenti, giallo canario, fondenti tra 90 e 105°. Avendo determinato l'acqua di cristallizzazione, la si trovò corrispondente ad una molecola di acqua per una di acido, tal quale come per l'acido cristallizzato dall'alcool idratato. Solo i cristalli sono assai più fini, anzi addirittura setosi, mentre dall'alcool idratato si separono vetrosi e grossi.

La migliore diluizione per l'alcool birettificato in questa cristallizzazione è quella del 10 o al più del 20 % di acqua, un'addizione maggiore lascia depositare troppo rapidamente l'acido avvicinandosi al comportamento coll'acqua, colla sola differenza che la presenza dell'alcool aumenta considerevolmente la solubilità a caldo e perciò il deposito per raffreddamento è maggiore e malissimo cristallizzato. Anche nell'acqua sola il troppo rapido depositarsi nuoce alla buona cristallizzazione.

Ecco intanto i risultati analitici:

Da gr. 0,1650 di acido idrato gr. 0,0095 di perdita in peso.

Cioè acqua per cento: 6,00.

Dalla benzina. — Da questa si deposita in bellissimi laminucce con contorno a parallelogramma di colore paglino splendenti e trasparenti. Determinandone il punto di fusione, appena raccolte, si osservò che verso 120° con viva effervescenza si libera da esse un liquido, che lascia umettata la sostanza, che poi fonde a 140-142°.

Cristallizzata parecchie volte dette sempre le cifre richieste dalla formula $(C_{15}H_{11}NO_4)_4 . H_6C_6$ = Benzina % 6,75.

I. Da gr. 0,2393 riscaldati a 110⁰ una diminuzione in peso di gr. 0,0169;

II. Da gr. 0,2640 riscaldati a 110⁰ il giorno dopo una differenza in peso di gr. 0,0183;

III. Da gr. 0,2752 di un'altra porzione mezz'ora dopo raccolta una perdita in peso di gr. 0,0191;

IV. Da gr. 0,2090 della medesima porzione 3 ore dopo una differenza in peso di gr. 0,0144;

V. Da gr. 0,3918 di un' altra porzione 15 minuti dopo raccolta una perdita in peso di gr. 0,0267.

E calcolando per cento :

	I.	II.	III	IV.	V.
C_6H_6	7,06	6,92	6,94	6,88	6,81

L'acido perde la benzina anche se lasciato a sè in breve tempo e cambia colore da giallo paglino splendente a giallo-canario matto.

Infine si cercò di trasformare la sostanza gialla anidra f. a 138-142⁰ nell'isomero del para f. a 214⁰, come già si era tentato per gli altri isomeri, ma nè il riscaldamento a temperatura superiore al punto di fusione, nè l' ebollizione col jodio dettero buoni risultati. Il calore decompone l'acido e l'jodio lo lascia immutato. Per questo isomero, come per gli altri si dovrà tentare il riscaldamento in tubi chiusi.

Sali sodici.

Fenilortonitrocinnamato sodico. $C_{15}H_{10}NO_4Na . 5H_2O$.

Bellissimi sono i cristalli di questo sale triclini in grosse tavolette esagonali allungate, riunite in grandi ciuffi per una estremità, assottigliata quasi in punta; sono splendenti e di color giallo paglino.

Si partì per prepararlo dall' acido ricavato dal sale baritico la

cui analisi è riportata a pag. 162, N. 11 aggiungendo, come al solito, a piccole dosi il carbonato sodico. Il sale è meno solubile di tutti quelli di questa serie e assai più a caldo che a freddo, così che riesce facilissimo cristallizzarlo per raffreddamento. Basta riscaldarlo a 80 o 90°, perchè perda completamente l'acqua di cristallizzazione.

Le analisi hanno dato:

I. Da gr. 0,288 del 1° deposito del sale gr. 0,0678 di perdita in peso e gr. 0,0527 di Na_2SO_4;

II. Da gr. 0,1671 di sale anidro della medesima porzione gr. 0,0404 di Na_2SO_4;

III. Da gr. 0,2980 del 2° deposito gr. 0,0705 di perdita in peso e gr. 0,0551 di Na_2SO_4.

E calcolando per cento parti:

	I.	II.	III.
Acqua	23,54	—	23,65
Sodio idrato	5,92	—	5,98
Sodio anidro	7,74	7,83	7,81

Per $C_{15}H_{10}NO_4Na \,.\, 5H_2O$:

H_2O 23,60 Na idrato 6,06 Na anidro 7,90

Per la facilità con cui questo sale cristallizza, servì assai utilmente alla purificazione dell'acido.

L'isomero stereometrico non fu preparato per mancanza di materiale.

Fenilmetanitrocinnamato sodico. $C_{15}H_{10}NO_4Na \,.\, 6H_2O$.

Questo. sale è eminentemente solubile, tanto che nelle giornate di estate occorse corrente di acqua o neve per evitare una concentrazione esagerata, che avrebbe nociuto alla purità del sale.

Se ne ripetette due volte la preparazione per avere riottenuto dal sale della prima acido fondente a 175-181°. Ma nel controllarlo partendo da porzioni di acido più puro, si ebbero eguali

conclusioni, benchè il sale fosse più bianco e più bello, e l'acido riottenuto fondesse bene. Il sale depositatosi per raffreddamento cristallizza in aghetti giallo-paglini, che si riuniscono tra loro così compattamente, da formare delle laminucce saponacee al tatto, con splendore sericeo. Nelle giornate calde, esposto all'aria subisce una specie di fusione, dovuta all'acqua che si libera, così da obbligarmi a tenerlo in ambiente umido, lasciandolo ad asciugare nelle ore fresche.

Per analisi si ha:

I. Da gr. 0,3255 del sale di 1ª preparazione, riscaldato a 125-135° gr. 0,0878 di perdita in peso e gr. 0,0584 di Na_2SO_4;

II. Da gr. 0,3662 della medesima porzione gr. 0,0966 di perdita in peso, e gr. 0,0659 di Na_2SO_2;

III. Da gr. 0,3355 del sale di 2ª preparazione riscaldato a 120° [1] gr. 0,0907 di perdita in peso e gr. 0,0593 di Na_2SO_4;

IV. Da gr. 0,2641 della medesima porzione 4 ore dopo riscaldati a 120° gr. 0,0719 di perdita in peso e gr. 0,0465 di Na_2SO_4.

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.	IV.
Acqua	26,97	27,19	27,04	27,14
Sodio idrato	5,81	5,82	5,72	5,70
Sodio anidro	7,95	8,00	7,84	7,84

La teoria pel sale con 6 molecole di acqua:

H_2O 27,04 Na idrato 5,76 Na idrato 7,90.

Isomero. — Anche dell'isomero stereometrico del meta si cercò di preparare il sale. La sua grande solubilità e la piccola quantità di acido puro non ci permise di analizzarlo. Per aspetto è giallo canario con splendore sericeo, cristallizza in aghetti duri in fondo al bicchiere, per completa evaporazione della soluzione. Ma, per raffreddamento di neve, si ebbero ciuffi di bellissimi cristalli splendenti, trasparenti, e vetrosi. Fu impossibile raccoglierli, perchè

[1] Il sale essendo già puro e liberato completamente dal suo isomero, perde l'acqua a temperatura più bassa come si osservò in molti altri sali, nei quali l'abbassamento della temperatura di disidratazione è indico costante di purità.

anche separati dalle acque madri, appena tolti dalla neve si liquefacevano. Non solo l'aspetto, ma anche questa grande solubilità, lo distingue perfettamente dal sale sodico dell'acido fenilortonitrocinnamico. Appena si disporrà di materiale puro si completerà questa parte.

Fenilparanitrocinnamato sodico. $C_{15}H_{10}NO_4Na \cdot 4H_2O$.

Il sale di questo acido è meno solubile del meta. Il liquido alcalino dal quale si precipitò l'acido, si rapprese in massa solida, formata da lunghi aghi setacei di color giallo canario. Per filtrarlo fu necessario diluirlo e anche così dalla soluzione si separarono dei fiocchetti assai belli, che ricristallizzati dall'acqua vennero analizzati:

I. Da gr. 3,043 di sale scaldati in corrente di aria calda a 125-130° gr. 0,6129 di perdita in peso;

II. Da gr. 0,668 di sale scaldati a 130° gr. 0,137 di perdita in peso e gr. 0,122 di Na_2SO_4;

III. Da gr. 0,4419 del sale, disseccato in corrente, gr. 0,1081 di Na_2SO_4.

E in cento parti:

	I.	II.	III.
H_2O	20,10	20,50	—
Na idrato	—	5,91	—
Na anidro	—	7,44	7,92

Per la formula $\bar{A}Na4H_2O$:

H_2O 19,83 Na idrato 6,33 Na anidro 7,90.

Isomero. — Per stabilire un confronto tra il sale sodico del para f. a 214° e della sostanza gialla, f. a 142° si preparò quest'ultimo. Ma difficoltà di ordine tecnico resero alquanto incompleta l'operazione.

L'idrato è prima di tutto affatto energico, e di più pel suo colore giallo lascia difficilmente scorgere la reazione sulle carte di tornasole. Quando la soluzione sodica di questo sale rendeva az-

zurre le carte arrossate, si aggiunse altro acido, ma questo non si sciolse, nè produsse effervescenza, così che l'operazione parve giunta a termine; mentre poi il sale, fin dal secondo deposito, dava risultati elevati pel sodio. La grande solubilità del sale sodico di questo isomero ostacola molto la sua purificazione, perchè tende a depositarsi in massa da soluzioni concentratissime. Il meglio che si potette fare fu di lasciare una soluzione di media concentrazione all'aria, così il sale andava mano mano depositandosi sulle pareti.

Si curava di rimescolarlo spesso, perchè le parti solide restassero il meno possibile in contatto coll'atmosfera, e non si disidratassero; tuttavia non si può dire con certezza di avere schivato quest'inconveniente, perchè l'aspetto un po' polveroso del primo deposito, pareva dovuto a parziale efflorescenza.

Il fenilparanitrocinnamato sodico dell'isomero cristallizza in sottili aghi giallo intensi, splendenti con più di tre molecole di acqua, giacchè i risultati dell'acqua incerti non permettono precisarne la quantità, merita perciò controllo e conferma.

Infatti:

Da gr. 0,155 di sostanza disseccati a 80° gr. 0,0284 di perdita in peso e gr. 0,0304 di Na_2SO_4;

Da gr. 0,1203 della medesima porzione tenuta minor tempo all'aria gr. 0,0227 di perdita in peso e gr. 0,0239 di Na_2SO_4.

E per cento:

	I.	II.	La teoria per $\bar{A}$. Na . 3 $^1/_2$ H_2O
H_2O	18,32	18,80	17,79
Na idrato	6,35	6,42	6,49
Na anidro	7,77	7,92	7,90

Sali baritici.

Fenilortonitrocinnamato baritico. $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot nH_2O$.

In questo come in tutti gli altri sali si seguirono nella preparazione le solite norme. L'acido si bolliva con idrato baritico, si neutralizzava la soluzione con anidride carbonica e filtratala si ricavavano i sali o per raffreddamento o per evaporazione.

Già in una prima preparazione si ottennero due sali, l'uno con 5 molecole di acqua che venne ricavato da porzioni di acido f. a 194-196°, dalla soluzione evaporata a bagno maria, dalla quale si depositò in aghetti setacei, giallo paglini, aggruppati a rosetta. L'altro ricavato da porzioni f. 185-188° cristallizzerebbe con 8 molecole di acqua, si ottenne per concentrazione della sua soluzione e si deposita in cristalli aghiformi giallo paglini, di aspetto vetroso.

Analizzati ambedue, dopo essere stati due giorni tra carta, dettero questi risultati:

Il primo:

I. Da gr. 1,6105 di sale scaldati in corrente di aria secca a 125° una perdita in peso di gr. 0,1855;

II. Da gr. 1,7345 scaldati come sopra fino a 130° una perdita in peso di gr. 0,1990;

III. Da gr. 0,3230 dello stesso sale idrato gr. 0,0990 di $BaSO_4$;

IV. Da gr. 0,2990 di sale disseccato a 125° gr. 0,1020 di solfato;

V. Da gr. 0,3435 di sale disseccato a 130° gr. 0,1175 di solfato.

Cioè calcolando in cento parti:

	I.	II.	III.	IV.	VI.
H_2O	11,51	11,47	—	—	—
Ba idrato	—	—	18,02	—	—
Ba anidro	—	—	—	20,05	20,11

La teoria pel sale con 5 molecole di acqua:

H_2O 11,79 Ba idrato 17,98 Ba anidro 20,35

Il secondo:

I. Da gr. 0,7425 di sale scaldato in corrente a 125° una perdita in peso di gr. 0,1335;

II. Da gr. 0,5615 di un'altra porzione una diminuzione di gr. 0,097;

III. Da gr. 0,2195 di sale idrato gr. 0,0895 di solfato.

Calcolando per cento:

	I.	II.	III.
H_2O	17,97	17,27	—
Ba idrato	—	—	17,14
Ba anidro	—	—	20,63

La teoria pel sale con 8 molecole di acqua:

H_2O 17,63 Ba idrato 16,77

L'acido ricavato dai due sali fondeva a 192-196°.

Il secondo probabilmente non era completamente puro.

Nel ripetere la preparazione di questi sali, si usò ogni cura possibile nel cristallizzare più volte ed in maniera diversa una medesima porzione e nell'analizzare a ore di distanza i varii depositi, dai quali separatamente si ricavarono gli acidi. Si potettero così determinare le condizioni differenti nelle quali cristallizzano i due sali con 5 e con 8, o più molecole di acqua.

Quello con cinque molecole si deposita rapidamente per raffreddamento delle soluzioni concentrate, e si presenta di solito, come quello ora descritto, una volta sola lo si ebbe vetroso e non sericeo, sempre riunito in ciuffetti.

L'altro più idratato si ha quasi sempre dalle soluzioni diluite, sopratutto se lasciate a spontanea evaporazione per parecchio tempo; e solamente in una ricristallizzazione di una porzione con 5 molecole di acqua, lo si ottenne quasi per soprassaturazione del liquido, lasciato un giorno a sè, benchè fosse stato diluito a sufficienza e non lasciasse depositare nulla per semplice raffreddamento.

Si presenta fatto da aghi bellissimi, trasparenti, splendenti, giallo cedrini, che perdono l'acqua a temperatura bassissima 100-110°; è simile a quello già ottenuto nella prima preparazione, solo è assai più efflorescente, tanto che non dopo due giorni, ma in poche ore, esposto all'aria perde l'acqua e a brevi intervalli in copia notevole, come appare dalle analisi, anzi una volta efflorì nelle acque madri.

Ma questa maggiore instabilità dell'acqua di cristallizzazione è dovuta certamente alla purità del sale, fatto già osservare nel sale sodico del meta, e che si ripete pel sale baritico dell'orto con 5 molecole di acqua, il quale, nelle porzioni, che danno i risultati meno buoni, richiede per disidratarsi una temperatura elevatissima (180°); mentre il riscaldamento a 125° è più che sufficiente per le porzioni pure. Convenientemente sperimentando, si è potuto da una medesima porzione ottenere i due sali concentrando

e diluendo la soluzione; il più idratato è sempre più puro per le condizioni speciali di lentezza nella evaporazione, e di esiguità nei depositi.

Di esso le analisi sono incerte a causa della grande efflorescenza, certo però cristallizza con non meno di otto molecole di acqua. Prima delle analisi credo riferire succintamente le operazioni seguite in questa preparazione.

Si trasformarono in sale baritico porzioni di acido f. a 180-190° e si ebbe per raffreddamento una prima porzione di aghetti gialli, brillanti, setosi, riuniti a rosetta con 5 molecole di acqua di cristallizzazione (Tav. I, N. 1, 2, 3, 4). Una seconda ed una terza, tutte di brutto aspetto furono ricristallizzate, dando ognuna parecchi depositi. Dalla seconda porzione un primo deposito abbondante di fiocchi giallo paglini con 5 molecole di acqua (Tav. I, N. 5, 6, 7 l'acido ricavato f. 1° deposito a 193–195°; 2° a 185-189°) ed un secondo deposito assai scarso di aghi vetrosi lunghi e belli con 8 molecole di acqua (Tav. II, N. 1, l'acido f. a 195-196°). Dalla terza porzione si ebbe un primo deposito abbondante di sale con $5H_2O$ (Tav. I, N. 8, 9, l'acido f. 1° a 193-195°; 2° a 185-189); un secondo deposito scarso dei cristalli più idratati (Tav. II, N. 2, 3 l'ac. f. a 191-196°) ed un terzo deposito di nuovo di sale con $5H_2O$ (Tav. I, N. 10 l'ac. f. 1° a 193-195°; 2° a 185-191°) e poi un quarto deposito scarso di cristalli più idratati (Tav. II, N. 4, 5). Dalla quarta porzione, rappresentata dalle acque madri della terza, un primo ed un secondo deposito di cristalli più idratati (Tav. II, N. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, l'acido f. a 193-196°).

La prima porzione (Tav. I, N. 1, 2, 3, 4) fu disciolta in 2 litri di acqua per ottenerne il sale più idratato. Nulla si ebbe per raffreddamento, ma dopo un giorno si era formato un deposito abbondante di aghetti gialli, brillanti, riuniti a fiocchi, assai efflorescenti con 8 o più molecole di acqua (Tav. II, N. 13, 14). Dalle acque madri lasciate a spontanea evaporazione per più mesi, si separarono dei cristalli aghiformi simili a quelli del sale o-n-f-c più idratato, è in mezzo a questi 4 o 5 ciuffetti vetrosi color giallo-zolfo-plastico. Questi ciuffetti rimasero sempre tali, mentre gli altri si andarono mano mano appannando nelle acque madri stesse, perdendo e trasparenza e splendore e conservando, almeno apparentemente la forma. Separatamente analizzati i primi (Tav. II,

N. 15) dettero risultati corrispondenti al sale con 4 m. di acqua; i ciuffetti invece non erano che ortonitrocinnamato baritico (Tavola III, N. 4, 5). Sono impurità alle quali è dovuto il leggero aumento del bario nelle analisi. Concentrando le acque madri dalle quali si erano separati questi sali si ebbero altri due depositi, l'uno buono con cinque molecole di acqua, fatto questa volta di ciuffi vetrosi (Tav. I, An. 11) e l'altro colorato inquinato da ortonitrocinnamato baritico dando 21,05 pel bario anidro.

Tavola I.

Sale con cinque molecole di acqua.

I. Da gr. 0,3186 di sale scaldato a 135° una perdita in peso di gr. 0,0385 e gr. 0,099 di $BaSO_4$;

II. Da gr. 0,3079 della medesima porzione scaldati a 135° una perdita in peso di gr. 0,0363 e gr. 0,0945 di $BaSO_4$;

III. Da gr. 1,248 scaldati in corrente di aria a 135-145° una perdita in peso di gr. 0,1514;

IV. Da gr. 0,2580 dello stesso sale anidro gr. 0,0901 di $BaSO_4$;

V. Da gr. 0,359 del primo deposito della seconda porzione scaldati a 180° una perdita di gr. 0,0425 e gr. 0,1104 di $BaSO_4$;

VI. Da gr. 0,4574 della medesima porzione scaldati a 180° una perdita di gr. 0,0549 e gr. 0,1418 di $BaSO_4$;

VII. Da gr. 0,8457 della medesima porzione scaldati in corrente a 150° una perdita di gr. 0,0987;

VIII. Da gr. 0,2955 del primo deposito della terza porzione scaldati a 140° gr. 0,0345 di perdita in peso e gr. 0,0891 di $BaSO_4$;

IX. Da gr. 0,2948 della medes. porzione dopo un mese gr. 0,0289 di perdita in peso e gr. 0,0908 di $BaSO_4$;

X. Da gr. 0,2836 del terzo deposito della terza porzione scaldati a 150° una perdita di gr. 0,0344 e gr. 0,0878 di $BaSO_4$;

XI. Da gr. 0,2935 della porzione vetrosa ottenuta per terzo deposito nella ricristallizzazione della prima porzione gr. 0,0348 di perdita a 130° e gr. 0,0894 di $BaSO_4$.

E calcolando in cento parti :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
H_2O	12,08	11,78	12,05	—	11,83	12,10	11,67	11,67	9,83	12,14	11,82
Ba idrato	18,27	18,04	—	—	18,08	18,22	—	17,72	18,10	18,20	17,90
Ba anidro	20,78	20,45	—	20,53	20,50	20,71	—	20,07	20,07	20,72	20,81

TAVOLA II.

Sale più idratato.

I. Da gr. 0,3792 del secondo deposito della seconda porzione scaldati a 120⁰ una differenza in peso di gr. 0,660 e gr. 1081 di $BaSO_4$, analizzato un giorno dopo raccolto;

II. Da gr. 0,2983 del secondo deposito della terza porzione scaldati a 125⁰ gr. 0,0601 di differenza in peso e gr. 0,0822 di $BaSO_4$, analizzato mezz'ora dopo raccolto;

III. Da gr. 0,2055 della medesima porzione scaldati a 125⁰ gr. 0,0337 di differenza in peso e gr. 0,0598 di $BaSO_4$, analizzato poche ore dopo;

IV. Da gr. 0,1675 del quarto deposito della terza porzione scaldati a 125⁰ gr. 0,0448 di differenza in peso e gr. 0,0929 di $BaSO_4$, analizzato un'ora dopo raccolto;

V. Da gr. 0,1483 della medesima porziene un'ora dopo raccolta gr. 0,0271 di differenza in peso e gr. 0,0461 di $BaSO_4$;

VI. Da gr. 0,2688 del primo deposito della quarta porzione gr. 0,0557 di differenza scaldati a 125⁰ e gr. 0,0734 di $BaSO_4$ analizzato poco dopo raccolto;

VII. Da gr. 0,2498 della medesima porzione gr. 0,0346 di differenza a 110⁰, analizzati il giorno dopo;

VIII. Da gr. 0,3589 della medesima porzione gr. 0,0322 di differenza scaldati a 125⁰ e gr. 0,1125 di $BaSO_4$, analizzati 2 giorni dopo;

IX. Da gr. 0,2391 del secondo deposito della quarta porzione scaldati a 110⁰ gr. 0,0552 di perdita in peso e gr. 0,0635 di $BaSO_4$, analizzati poco dopo raccolti;

X. Da gr. 0,3332 della medesima porzione riscaldati a 110⁰ gr. 0,0589 di perdita in peso analizzati il giorno dopo;

XI. Da gr. 0,2071 di altri cristalli depositatisi dalla quarta porzione riscaldati a 130⁰ gr. 0,0469 di differenza in peso e gr. 0,0561 di $BaSO_4$, analizzati mezz'ora dopo raccolti;

XII. Da gr. 0,2078 della medesima porzione gr. 0,0383 di differenza in peso scaldati a 130⁰, analizzati un'ora dopo;

XIII. Da gr. 0,3471 del primo deposito ottenuto nella ricristallizzazione della prima porzione a 130⁰ una differenza in peso

di gr. 0,0641 e gr. 0,0977 di $BaSO_4$. Fu analizzato 2 giorni dopo raccolto essendo piuttosto abbondante;

XIV. Da gr. 0,3138 della medesima porzione il giorno dopo a 130^0 una differenza in peso di gr. 0,0448 e gr. 0,0929 di $BaSO^0$;

XV. Da gr. 0,3875 dei cristalli appannatisi nelle acque madri scaldati a 130^0 gr. 0,0353 di differenza in peso e gr. 0,1219 di $BaSO_4$; analizzati il giorno stesso in cui furono raccolti.

E calcolando per cento :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VII.	VII.
H_2O	17,40	20,13	16,39	20,00	18,27	20,72	13,84
Ba idrato	16,76	16,17	17,10	16,20	17,04	16,05	—
Ba anidro	20,29	20,22	20,46	20,25	20,86	20,25	—
cor. a mol. H_2O	8	9 $^1/_2$	7 $^1/_2$	9	8 $^1/_2$	10	6

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
H_2O	9,23	23,08	17,67	22,58	18,43	18,45	14,27	9,10
Ba idrato	18,42	15,61	—	15,88	—	16,54	17,40	18,49
Ba anidro	20,30	20,30	—	20,51	—	20,29	20,30	20,35
cor. a mol. H_2O	4	11	8	11	8 $^1/_2$	8 $^1/_2$	6	4

Ortonitrocinnamato baritico.—Il sale baritico ottenuto una prima volta dalle porzioni di acido f. male, ed una seconda volta nella ricristallizzazione di una porzione di f-o-n-cinnamato baritico, ha dato questi risultati :

TAVOLA III.

I. Da gr. 0,475 di sale ricavato da acido f. ad alta temperatura scaldati a 120^0 una differenza di gr. 0,0570;

II. Da gr. 0,2110 di sale idrato della medesima porzione gr. 0,0850 di $BaSO_4$;

HI. Da gr. 0,4005 di sale secco gr. 0,1805 di $BaSO_4$;

IV. Da gr. 0,2805 dei ciuffi bruni che accompagnavano l'f-o-n-c-b gr. 0,0345 di perdita in peso riscaldati a 125^0 e gr. 0,1086 di $BaSO_4$;

V. Da gr. 0,3875 della med. porzione scaldati a 130^0 gr. 0,0353 di differenza e gr. 0,1219 di $BaSO_4$.

E in cento parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	12,45	—	—	12,29	12,33
Ba idrato	—	23,68	—	22,75	22,87
Ba anidro	—	—	26,49	25,95	26,09

Per $(C_9H_6NO_4)_2Ba . 4H_2O$:

H_2O 11,80 Ba idrato 23,10 Ba anidro 26,29

Fenilmetanitrocinnamato baritico. $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba . 2H_2O$.

Avendo trasformato in sale baritico acido f-m-n-c. fondente quasi bene a 180-181° con leggero precedente umettamento si ottenne per raffreddamento una sostanza, che cristallizza in bellissimi aghetti giallo paglini, splendenti, e che analizzata dette questi risultati:

I. Da gr. 0,3742 di una porzione disseccata a 125° una perdita in peso di gr. 0,0191 e gr. 0,1208 di solfato;

II. Da gr. 0,9792 della medesima porzione scaldata in tubo a 160° una perdita in peso di gr. 0,0515;

III. Da gr. 0,2928 della medesima porzione anidra gr. 0,1009 di $BaSO_4$;

IV. Da gr. 0,3065 del primo deposito ottenuto nella ricristallizzazione della porzione precedente scaldati a 130° una differenza di gr. 0,0156 e gr. 0,0991 di $BaSO_4$;

V. Da gr. 1,0737 della medesima porzione scaldati in corrente di aria caldà a 150° gr. 0,0503 di perdita, e di questo sale anidro gr. 0,2966, trasformati in sale baritico, dettero gr. 0,1014 di $BaSO_4$;

VI. Da gr. 0,2810 di un secondo deposito della porzione ricristallizzata gr. 0,0142 di differenza in peso a 135° e gr. 0,0907 di $BaSO_4$;

VII. Da gr. 0,2300 della medesima porzione gr. 0,0114 di differenza in peso a 135° e gr. 0,0745 di $BaSO_4$.

E calcolando in cento parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
H_2O	5,10	5,15	—	5,08	4,67	5,04	4,95
Ba idrato	18,98	—	—	19,00	—	18,93	19,04
Ba anidro	20,05	—	20,26	20,03	20,10	19,94	20,03

Pel sale con 2 molecole di acqua $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \,.\, 2H_2O$:

H_2O 5,07 Ba idrato 19,32 Ba anidro 20,35

Sale baritico dell'isomero $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \,.\, 4\,^1/_2\, H_2O$.

Dall'acido f. a 190–196° ottenuto nella medesima preparazione insieme all'acido f. 181-182°, come isomero stereometrico, si preparò il sale baritico. Per raffreddamento della sua soluzione cristallizza in bellissimi prismi triclini notevoli per la loro grossezza e per la forma cristallina assai netta, giallo cedrini, trasparenti, spesso raggruppati tra loro, che differiscono assolutamente dai cristalli aghiformi dell'f-o-n-c. baritico.

Ma sempre per la difficoltà di separazione dei due isomeri, la esattezza dei risultati è dubbia. Parrebbe infatti che questo sale con 4 molecole e mezzo di acqua, fosse piuttosto un miscuglio del sale dell'isomero f. verso 195° con quello dell'isomero f. a 181°. Come farebbe supporre: l'acido, che se ne ricava, che, anche nelle migliori porzioni, è sempre in massima f. a 190-195° con piccole porzioni a 160-180° : la temperatura elevata a cui il sale perde l'acqua (circa 200°), proprio come si è già osservato pei sali non puri degli altri isomeri : ed in ultimo l'avere ottenuto in una precedente preparazione un sale, che fu ritenuto dapprima per fenil-m-n-c-b. con tre molecole e mezzo di acqua, disidratantisi anch'esso a temperatura elevata circa 180°. Quello doveva appunto essere un miscuglio dei due isomeri, con predominio del sale appartenente all'acido f. a 181°, come questo con 4 $^1/_2$ di acqua sarebbe invece con predominio di quello appartenente all' acido f. a 195°. La bellezza stessa dei cristalli si potrebbe spiegare dal cristallizzare i sali di isomeri mischiati qualche volta assai meglio, che non degli stessi purificati.

Molto probabilmente il vero sale dell'isomero f. a 195° conterrà più acqua di cristallizzazione, ma fin' ora non si potette partire nelle preparazioni da materiale puro, come già fu fatto per l'altro isomero, e la ricristallizzazione del sale baritico, ripetutamente tentata, non giovò a nulla, come appare dalle analisi riuscite un po' penose per la necessità di scaldare la sostanza a temperatura elevata, cosicchè il limite di disidratamento si confonde col principio di decomposizione.

1. Da gr. 1,0125 di un primo deposito scaldato a 180° in corrente di aria calda gr. 0,1059 di perdita in peso.
II. Da gr. 0,2710 della porzione precedente anidra gr. 0,0921 di solfato;
III. Da gr. 0,27455 della medesima porzione idrata scaldata a 180° una perdita in peso di gr. 0,0286 e gr. 0,08575 di $BaSO_4$;
IV. Da gr. 0,9704 della medesima porzione analizzata giorni dopo in tubo una perdita in peso a 180° di gr. 0,1011;
V. Da gr. 0,416 della porzione anidra precedente gr. 0,1436 di $BaSO_4$;
VI. Da gr. 0,4034 del primo deposito ottenuto nella cristallizzazione della porzione precedente (an. 1 a 5) gr. 0,1246 di $BaSO_4$;
VII. Da gr. 1,5969 della medesima porzione scaldata in tubo gr. 0,1658 di differenza in peso a 195°;
VIII. Da gr. 0,4277 della porzione precedente gr. 0,0447 di differenza in peso e gr. 0,1317 di $BaSO_4$.

E calcolando per cento parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
H_2O	10,46	—	10,41	10,41	—	—	10,39	10,45
Ba idr.	—	—	·18,35	—	—	18,16	—	18,10
Ba an.	—	19,98	20,50	—	20,29	—	—	20,21

La teoria per $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 4\ ^1/_2\ H_2O$:

H_2O 10,74 Ba idrato 18,16.

Fenilparanitrocinnamato baritico. $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot H_2O$.

Il sale di questo acido cristallizza in piccole tavolette romboidali del sistema monoclino giallo pagline, splendenti.

Lo si preparò con porzioni di acido f. a 213-214°, ed egualmente bene fonde l'acido che se ne ricava.

Il sale si deposita per raffreddamento della sua soluzione.

Per le analisi si ebbe:

I. Da gr. 0,4543 di un primo deposito di sale idrato gr. 0,1503 di $BaSO_4$;

II. Da gr. 0,4636 della medesima porzione disseccata a 200° in stufa una differenza di gr. 0,0146 e gr. 0,1555 di $BaSO_4$;

III. Da gr. 1,9059 della medesima porzione a 200° gr. 0,0604 di differenza, analizzata in tubo;

IV. Da gr. 0,2493 della sostanza anidra precedente gr. 0,0858 di $BaSO_4$;

V. Da gr. 0,3051 di un secondo deposito del sale idrato gr. 0,103 di $BaSO_4$;

VI. Da gr. 0,2623 della medesima porzione scaldati a 200° una differenza in peso di gr. 0,0064 e gr, 0,0894 di $BaSO_4$;

VII. Da gr. 2,387 della medesima porzione scaldati a 200° una differenza in peso di gr. 0,0565;

VIII. Da gr. 3,0465 di un terzo deposito scaldati in tubo a 150° gr. 0,0718 di differenza in peso;

IX. Da gr. 1,5592 di un quarto deposito scaldato in tubo a 210° gr. 0,0393 di differenza in peso;

X. Da gr. 0,3860 di sale idrato gr. 0,1304 di $BaSO_4$.

E calcolando per cento :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
H_2O	—	3,1	3,1	—	—	2,41	2,36	2,35	2,52	—
Ba idr.	19,45	19,72	—	—	19,84	20,04	—	—	—	19,83
Ba an.	—	20,36	—	20,23	—	20,36	—	—	—	—

La teoria per $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \, . \, H_2O$:

H_2O 2,60 Ba idrato 19,82

Sale baritico dell' isomero. — Dalle porzioni di acido f. a bassa temperatura, e propriamente dai cristalli grandi, che subiscono quell'appannamento, come ho già ricordato nel parlare degli acidi, si ottenne per raffreddamento della soluzione baritica concentrata una sostanza, che si andò depositando lentamente, di un bel colore giallo oro, fatta da aghetti setosi riuniti a ciuffetti. La sua solubilità nell' acqua fredda e calda è quasi uguale, tanto che si richiede una forte concentrazione per avere pochissimo deposito per raffreddamento e di preferenza si forma per spontanea evaporazione del liquido.

Dalle analisi risulta corrispondente alla formula :

$$(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \, . \, 2H_2O \, .$$

In una prima preparazione, si ottenne dalle porzioni di acido fondenti male, un sale uguale a questo ora descritto e depositantesi nelle medesime condizioni, essendo solubile nell'acqua egualmente a caldo ed a freddo, e che fu a torto ritenuto per sale dell'acido fenilparanitrocinnamico f. a 214°.

Quanto poi alla purità di questo sale con 2 molecole di acqua, anche qui i risultati sono dubbii, perchè avendo ricavato da una porzione disseccata (seconda preparazione) l'acido, questo fondeva in parte a 200°, in parte a 100-105° sempre ricristallizzato dall'alcool. Ciò che è assai probabilmente dovuto ad impurità del materiale usato, ancora mischiato ad acido f. a 214°; parendo poco possibile una trasformazione isomerica in questi acidi, mostratisi fin'ora così stabili. In ogni modo nella continuazione di questi studii si terrà conto di tutte queste difficoltà.

Per ora riporto le analisi della prima e della seconda preparazione.

Sale della prima preparazione:

I. Da gr. 2,1475 scaldati in corrente a 180° gr. 0,104 di differenza;

II. Da gr. 0,474 di sale scaldati in stufa a 180° gr. 0,024 di differenza in peso;

III. Da gr. 0,381 scaldati a 180° gr. 0,024 di differenza e gr. 0,159 di $BaSO_4$:

IV. Da gr. 0,437 di sale idrato gr. 0,147 di $BaSO_4$;

V. Da gr. 0,3625 di sale anidro gr. 0,126 di $BaSO_4$;

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	4,88	5,06	5,24	—	—
Ba idrato	—	—	19,74	19,77	—
Ba anidro	—	—	20,77	—	20,43

Sale della seconda preparazione:

I. Da gr. 0,1764 di sale idrato, gr. 0,0577 di $BaSO_4$;

II. Da gr. 1,0604 della medesima porzione scaldati a 160° in tubo gr. 0,0570 di differenza;

III. Da gr. 0,1740 di sale anidro scaldati a 180° gr. 0,059 di $BaSO_4$;

IV. Da gr. 0,3200 della medesima porzione scaldati a 170° gr. 0,0170 di differenza e gr. 0,1038 di $BaSO_4$;

V. Da gr. 0,1840 della medesima porzione scald. a 180° gr. 0,0096 di differenza e gr. 0,0604 di $BaSO_4$.

E per cento:

	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	—	5,36	—	5,31	5,21
Ba idrato	19,22	—	—	19,07	19,30
Ba anidro	—	—	19,93	20,14	20,36

Per $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 2H_2O$:

H_2O 5,07 Ba idrato 19,32

Sali di argento.

Fenilortonitrocinnamato argentico. $C_{15}H_{10}NO_4Ag$.

La porzione di sale baritico più idrato (An., p. 163, Tav. II, N. 13 e 14) disciolta in acqua fu precipitata con $AgNO_3$. Il sale di argento che si separa è bianco giallognolo poco solubile in acqua.

Se ne ebbero due porzioni precipitando prima incompletamente ed una seconda volta completamente le acque madri filtrate.

Le analisi del sale ben lavato e ben asciutto han dato questi risultati:

I. Per gr. 0,2177 del sale di prima precipitazione gr. 0,0619 di argento;

II. Per gr. 0,1997 del sale di seconda precipitazione gr. 0,0568 di argento.

In 100 parti:

	I.	II.
Argento	28,43	28,44

Per $C_{15}H_{10}NO_4Ag$:

Ag $^0/_0$ 28,72

Sale di argento dell' isomero. — Per la preparazione dell' etere metilico la piccola quantità di acido f. a 146° disponibile fu trasformato in sale di argento.

Il sale giallo canario, polveroso, per aspetto assolutamente diverso dal suo isomero, non potette essere analizzato per scarsezza di materiale.

Fenilmetanitrocinnamato argentico. $C_{15}H_{10}NO_4Ag$.

Porzioni di acido f. a 181-182° con umettamento a 179° furono trasformate in sale ammonico e precipitate con $AgNO_3$.

Si separò così il sale di argento leggerissimo, polveroso, bianco. Come per l'orto la precipitazione fu fatta in due volte e per ambedue le porzioni le analisi furono concordi:

I. Da gr. 0,2028 di sale di prima precipitazione gr. 0,0581 di argento;

II. Da gr. 0,4234 di sale di seconda precipitazione gr. 0,1215 di argento.

Cioè in cento parti:

	I.	II.
Argento	28,64	28,69

Isomero.— Per la scarsezza di materiale puro il sale di argento bianco, polveroso dell' isomero f. verso 195°, che dovette essere trasformato in etere, non venne analizzato.

Fenilparanitrocinnamato argentico. $C_{15}H_{10}NO_4Ag \cdot H_2O$.

Questo sale, preparato come i precedenti, partendo da porzioni di acido f. a 213-214°, è a differenza degli altri cristallizzato in laminette splendenti, madreperlacee, contiene una molecola di acqua come dall'analisi:

Da gr. 0,2059 di sale scaldato a 120° gr. 0,0092 di diminuzione in peso e gr. 0,056 di Ag.

Cioè per cento:

H_2O	4,47	Ag idrato	27,15	Ag anidro	28,47

La teoria per $C_{15}H_{10}NO_4Ag \cdot H_2O$ vuole:

H_2O	4,56	Ag idrato	27,41	Ag anidro	28,72

Sale di argento dell'isomero. $C_{15}H_{10}NO_4Ag$.

Il sale sodico della sostanza gialla, neutralizzato con HNO_3 fu precipitato in 2 volte con $AgNO_3$.

Il precipitato giallo canario, polveroso, leggerissimo, un po' solubile in acqua, ben lavato dette risultati analitici corrispondenti alla formula $C_{15}H_{10}NO_4Ag$; risultati confermati da un'altra partita di sale argentico, ottenuto da porzioni di sostanza gialla f. a 90-108^0 precedentemente analizzate, trasformate in sale ammonico e precipitate come sopra:

I. Da gr. 0,2177 di sale della prima preparazione di seconda precipitazione gr. 0,C628 di Ag;

II. Da gr. 0,1267 di sale della seconda preparazione di seconda precipitazione gr. 0,0361 di Ag;

III. Da gr. 0,1843 della medesima porzione gr. 0,0527 di Ag.

E per cento parti:

	I.	II.	III.
Argento	28,84	28,49	28,59

ETERI METILICI.

Orto. Etere metilico. $C_{16}H_{13}NO_4$.

Si preparò questo etere bollendo parecchie ore in apparecchio a ricadere sale di argento, joduro metilico ed alcool metilico.

Distillato per scacciare tutto l'alcool e l'eccesso di joduro, il residuo in parte oleoso fu cristallizzato dall' alcool etilico, che lo scioglie a sufficienza e lo lascia depositare in corti prismi compressi del sistema rombico variamente aggruppati, friabili, giallo paglini.

Dopo ripetute cristallizzazioni lo si ebbe purissimo f. a 75-76^0 e dette questi risultati all'analisi:

Da gr. 0,2613 di etere gr. 0,6511 di CO_2 e gr. 0,1179 di H_2O.

E per cento:

$$C = 67,95 \qquad H = 5,01$$

Secondo la teoria per il composto $C_{16}H_{13}NO_4$

$$C = 67,84 \qquad H = 4,59$$

Etere metilico dell'isomero. — L' etere metilico dell' isomero f. a 147°, ottenuto dal sale di argento come l'altro, cristallizza dall'alcool in lunghi aghi giallo paglini, splendenti, setosi che fondono a 94-95°.

Da gr. 0,1910 di sostanza gr. 0,0816 di H_2O e gr. 0,4742 di CO_2.

E in cento parti:

$$C = 67,71 \qquad H = 4,74$$

Da questo etere si cercò di ottenere quello f. a 75-76° bollendolo col decimo del suo peso di jodio in soluzione carbonica e alcoolica, ma benchè si elevasse la temperatura fino a 95°, non si ebbe alcun cambiamento e l'etere che si ricava solo un po' più colorato, perchè reso meno puro dal jodio, f. a 92-93°.

Anche questo isomero stereometrico dell' orto avrebbe una stabilità, che non si riscontra nell' isomero stereometrico dell' acido cinnamico.

Determinazioni crioscopiche.

Per essere sicuri non trattarsi per questi composti di polimeria, si fecero le determinazioni crioscopiche tanto dell' etere dell' orto quanto di quello del suo isomero. Si usò come solvente acido acetico glaciale purissimo e si ebbero per ambedue risultati corrispondenti alla molecola semplice.

In seguito saranno ripetute queste analisi e per questi e per gli altri composti.

Etere metilico f. a 75-76°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molec.	Peso molec.
3,1902	0,465	0,1457	41,24	267

Etere metilico f. a 94-95°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molec.	Peso molec.
2,5621	0,371	0,1448	40,97	269

Teoria per $C_{16}H_{13}NO_4$ peso molecolare = 283.

Meta — Etere metilico.

Per la preparazione di questo etere si seguirono due metodi. Dapprima si disciolse l'acido nell'alcool metilico bollente, facendovi passare fino a saturazione acido cloridrico secco.

Il liquido rosso bruno non depositò cristalli, venne neutralizzato con soluzione diluita di carbonato sodico e distillatone l'alcool, se ne separò una sostanza gialletta oleosa, che venne lavata e sciolta in alcool etilico. Ma sia da questi, sia da altri solventi si riottenne sempre sotto la forma di un liquido oleoso; agitandolo con qualche cristallino dell'etere del para, si rapprese in una massa solida f. a 86°, in troppo piccola quantità per essere purificata e analizzata.

Nel riprepararlo preferii servirmi del sale di argento già analizzato, bollito con joduro e alcool metilico. Ad operazione finita filtrato a caldo l'alcool, che teneva in soluzione l'etere, venne poi distillato, e così si ebbe un residuo oleoso a caldo, solido a freddo, di un color giallo bruno, devuto a del jodio libero, che inquinava la sostanza, così che dovetti per liberarnela fare ripetuti trattamenti con etere e con etere di petrolio, che si coloravano in giallo ed in amaranto, finchè dagli ultimi trattamenti coli' etere di petrolio, si potette avere la sostanza abbastanza pura, giallo paglina, cristallizzata in aghetti f. a 81-82°. Ma le analisi non essendo state soddisfacenti si ricristallizzò l'etere dall'alcool, dal quale si deposita in lunghi prismi a sezione rombica del sistema monoclino, trasparenti, splendenti, giallicci, assai belli e grossi. Il punto di fusione si abbassa ancora a 78-79°. E si osserva in questa sostanza il fatto speciale, che la sua purità contribuisce ad abbassare e non ad innalzare il punto di fusione. Dall'etere di petrolio e dall'etere ordinario si separa per spontanea evaporazione del solvente, dall'alcool per raffreddamento. Anche nella benzina è abbastanza solubile.

Da gr. 0,3071 di etere gr. 0,7648 di CO_2 e gr. 0,1327 di H_2O;

E per cento:

$$C = 67,91 \qquad H = 4,76$$

Etere metilico dell'isomero f. verso 195°.

Una porzione dell'isomero f. a 195-196° con leggero precedente umettamento, ottenuto nella ricristallizzazione di acido ricavato

dal sale baritico, come è stato già ricordato a pag. 145 di questa memoria, fu trasformato col solito metodo in sale di argento ed in etere metilico.

Cristallizzando il prodotto della reazione dall'alcool, si ottennero tutte le porzioni con punti di fusione sufficientemente buoni. Le peggiori tra 108 e 110°, le migliori tra 114 e 115° e 115-116°.

Quest'ultima si ebbe per una quantità tanto tenue da non potere essere analizzata, fatta da ottaedri giallo paglini. Quelle fondenti a 114-115° sono costituite da tenue laminucce romboidali, alcune a forma di mustacciolo, altre a forma di quadratini, fatte da più strati, che si sfaldano assai facilmente, rassomigliantesi per questa proprietà e per lo splendore alla mica.

L'etere brucia con grande difficoltà e fila, cosicchè molte combustioni andarono perdute ed in altre la lunga corrente di ossigeno dette risultati erronei per l'acqua.

Le migliori analisi sono:

I. Da gr. 0,2165 di etere gr. 0,5385 di CO_2 e gr. 0,1025 di H_2O;
II. Da gr. 0,1880 della medesima porzione gr. 0,4699 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

E calcolando in cento parti:

	I.	II.
C	67,83	67,95
H	5,26	4,78

Come si vede proprio la percentuale richiesta dagli eteri nitrofenilcinnamici, ciò che e' indusse ancor più a ritenere l'etere f. a 115° e l'acido f. a 195° come isomeri rispettivamente dell'etere f. a 78° e dell'acido f. a 181°.

Questo etere è solubile nell'alcool se caldo, ma quasi affatto a freddo, così che i depositi si raccolgono sempre per raffreddamento e la rapidità con cui si formano impedisce una buona cristallizzazione.

Para. Etere metilico.

Anche questo etere fu preparato in tutti e due i modi, come quello del meta. Nel far passare la corrente di acido cloridrico,

l' etere essendo meno solubile doll' acido, dopo qualche tempo si depositava in lunghi e sottili aghi, i quali furono raccolti su lana di vetro, lavati con alcool metilico, spremuti e poi ricristallizzati frazionatamente dall' alcool etilico bollente. Così purificato l' etere metilico si presenta sotto forma di cristalli acicolari del sistema monoclino giallicci splendenti, f. a 141-142°. È molto solubile nel cloroformio, nella benzina, meno nell' etere, nell' alcool si scioglie molto meglio a caldo che a freddo, può considerarsi come insolubile nell'etere di petrolio e nell'acqua.

Anche col sale di argento e l'joduro metilico la reazione si compie benissimo e si ha il medesimo prodotto.

I. Da gr. 0,2145 di etere gr. 0,5321 di CO_2 e gr. 0,0945 di H_2O;
II. Da gr. 0,2181 di etere gr. 0,5434 di CO_2 e gr. 0,0953 di H_2O.

E quindi per cento parti:

	I.	II.
Carbonio	67,65	67,95
Idrogeno	4,89	4,85

Etere metilico dell'isomero. — Questo etere fu preparato tre volte partendo da diverse porzioni di sale di argento. Una prima volta fu eterificato il sale baritico di questo isomero, già ricordato in questa memoria. Ma come pel sale baritico, si avevano miscugli con punti di fusione tra 122 e 126°, le analisi dei quali corrispondevauo pei risultati con quelli degli eteri degli acidi fenilnitrocinnammici, solo con acqua in più per la difficoltà della combustione della sostanza. Con ripetute cristallizzazioni dei miscugli dall'alcool e dal CS_2, si potette infine separare una piccola quantità dell'etere del para f. a 139-140°, e una maggiore quantità di un composto f. a 147-148°,5.

Questo per aspetto cristallino, per colore era così simile all' etere f. a 141°, da far dubitare che non fosse un'identica sostanza, più pura a giudicarne dal punto di fusione più elevato, o meno pura, se si riscontrasse in essa un medesimo comportamento dell'etere metilico del meta. Ma avendo ricristallizzato più volte l'etere metilico f. a 141°, direttamente ottenuto dall' acido f. a 214° non si ebbe alcun cambiamento nel punto di fusione. D'altro lato avendo ripetuto la preparazione dell'etere dell'isomero servendomi dei due

sali di argento, già analizzati a pag. 172, anche questa volta si ebbe il medesimo prodotto f. a 147-148°,5; e come prodotti secondarii in piccola quantità miscugli con punti di fusione non buoni, contenenti un po' dell'acido giallo isomero, che si separò in tutte e tre le preparazioni solo in tenue quantità. Le analisi di questo etere f. a 147-148°,5 riuscirono assai penose, per lo strato di carbone, che tende a formarsi sulle pareti interne della canna a combustione e che richiede una lunga corrente di ossigeno per essere distrutto, così che si dovettero fare determinazioni separate per l'idrogeno e pel carbone.

I. Da gr. 0,191 di etere gr. 0,4496 di CO_2 e gr. 0,0775 di H_2O. L'ossigeno passò per meno di un'ora.

II. Da gr. 0,0868 di etere gr. 0,2152 di CO_2 e gr. 0,0418 di H_2O. L'ossigeno passò per 4 ore e la canna di combustione dritta venne continuamente girata nel fornello.

III. Da gr. 0,0677 di etere gr. 0,1643 di CO_2 e gr. 0,0297 di H_2O. La canna venne egualmente girata nel fornello, ma si limitò la corrente di ossigeno ad un'ora per ottenere risultati esatti per l'acqua.

E per cento parti:

	I.	II.	III.
Carbonio	64,19	67,61	66,17
Idrogeno	4,50	5,35	4,88

Analogamente agli altri acidi, anche nella serie para, si avrebbero dunque due eteri isomerici, l'uno f. a 141°, l'altro a 148°,5, che sarebbe l'alloisomero, e tanto nella serie para, quanto nella meta i due eteri degli alloisomeri bruciano con maggiore difficoltà, come pure gli acidi dai quali derivano.

Solo bisogna tener conto che questo etere dell'alloisomero fonderebbe a temperatura superiore all'acido dal quale deriva, fatto che per quanto io sappia non ha nessun riscontro in altri composti e perciò mi costringe a molte riserbe, fondendo l'etere metilico costantemente a temperatura inferiore dell'acido, che lo genera.

Fenilcarbostirile : $C_{15}H_{13}NO$ [1].

Riducendo con amalgama di sodio al 3 %, in quantità quasi doppia di quella voluta dal calcolo, dell'acido fenilortonitrocinnamico in soluzione acquosa alcoolica, ad operazione finita, quando si distillò l'alcool, si separarono dei cristalli aghiformi, che in gran parte si ridisciolsero, portando il liquido all'ebollizione, dopo avervi aggiunto acqua. L'acido cloridrico precipitò una sostanza giallo rossiccia, di aspetto cristallino, la quale venne raccolta su filtro, lavata e disseccata. Cristallizzandola frazionatamente con acqua e acqua e alcool (4 a 1 e 1 ad 1) ed alcool solo. I depositi acquosi fondevano sotto 160°, gli alcoolici sopra 250° e le porzioni intermedie acquose alcooliche f. a 173-174° con precedente rammollimento, e si presentano con aspetto di aghi giallognoli con splendore sericeo. Nel ripreparare questa medesima sostanza una seconda volta, avendola ottenuta con maggiore quantità di sostanza resinosa, i trattamenti alcoolici non giunsero a purificarla, così che si dovette ricorrere alla cristallizzazione dall'acetone, dal quale si deposita col medesimo aspetto cristallino descritto e solo con una tinta un po' più rosea.

Ma i risultati analitici furono i medesimi :

I. Da gr. 0,2085 di sostanza gr. 0,6150 di CO_2 e gr. 0,1260 di H_2O;

II. Da gr. 0,2285 della medesima porzione (prima prep.) gr. 0,6775 di CO_2 e gr. 0,1335 di H_2O;

III. Da gr. 0,2315 della medesima porzione cc. 1,6 di azoto a 11°,8 e 758 mm. di pressione;

IV. Da gr. 0,2652 di un'altra porzione della seconda preparazione gr. 0,7833 di CO_2 e gr. 0,1440 di H_2O.

E calcolando in cento parti :

	I.	II.	III.	IV.
C	80,44	80,86	—	80,55
H	6,71	6,49	—	6,02
N	—	—	5,93	—

[1] V. Oglialoro e Rosini, l. c.

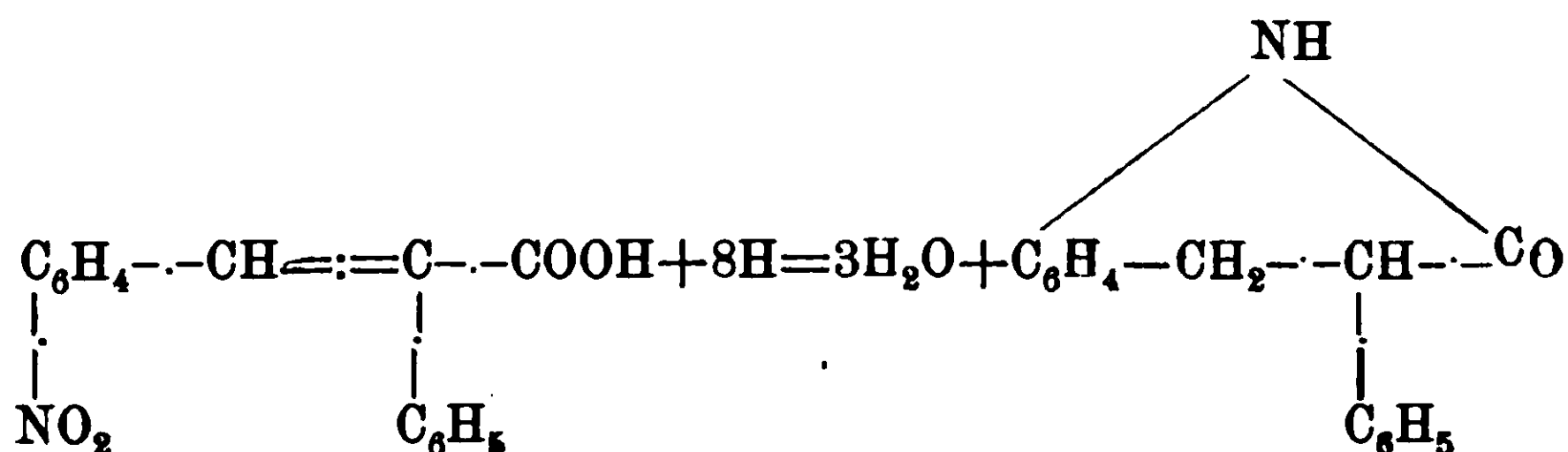
Cifre corrispondenti a quelle richieste dall' idrofenilcarbostirile, infatti per $C_{15}H_{13}NO$:

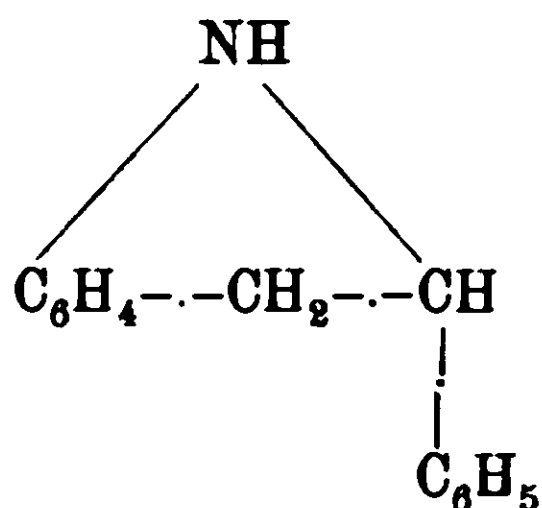
$$C = 80,71 \qquad H = 5,83 \qquad N = 6,27$$

L'idrofenilcarbostirile è molto solubile nell'alcool, sopratutto se bollente, è solubile anche nella benzina, nel cloroformio, nello xilol, nel toluene, poco nell'etere e meno ancora nell'etere di petrolio.

La formazione dell'idrofenilcarbostirile venne spiegata assai facilmente; è noto infatti che per riduzione, in condizioni speciali dell'acido ortonitrocinnamico, si ottiene l' idrocarbostirile fusibile a 160° [1].

In queste ricerche in modo simile si è avuto:

$$\underset{\underset{NO_2}{|}}{C_6H_4}-CH{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-COOH+8H=3H_2O+\overbrace{C_6H_4-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CO}^{NH}$$

Il Pictet [2] ottenne per fusione del carbostirile con potassa indolo, fondente a 46°, composto ristudiato da E. Fischer e T. Schmidt [3].

In modo analogo si sarebbe dovuto avere l'idrofenilindolo

dal fenilcarbostirile. La fusione di questo composto con potassa fu ripetuta parecchie volte in condizioni diverse. Ma nè il limitare

(1) Friedländer e A. Weimberg, Ber. 1882, pag. 1421.
(2) Berichte T. XIX, p. 1065.
(3) Berichte T. XXI, p. 1075.

la fusione in capsula a temperature differenti, nè il farla in storta, raccogliendo i prodotti gassosi che si svolgevano, mi ha permesso di constatare la formazione di idrofenilindol.

Acido fenilortoamidoidrocinnamico. $\underset{\displaystyle NH_2}{C_6H_4}-\!-CH_2-\!-\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}-\!-COOH$

Insieme col fenilcarbostirile si ha una sostanza gialla, che non si scioglie in nessun solvente ordinario, insolubilità che mi permise di isolarlo dal fenilcarbostirile. Per purificarlo si trasformò in sale ammonico. e si precipitò con acido cloridrico, lavando ripetutamente il precipitato raccolto con acqua, fino a non aver più reazioni di cloruri nelle acque di lavaggio. Il precipitato è polveroso, giallo canario se umido, giallo più chiaro se secco; fonde a 147-149^0, e analizzato dette :

I. Da gr. 0,2230 di sostanza gr. 0,6101 di CO_2 e gr. 0,1154 di H_2O;

II. Da gr. 0,2028 di sostanza gr. 0,5535 di CO_2 e gr. 0,1077 di H_2O.

E calcolando in cento parti :

	I.	II.
Carbonio	74,61	74,45
Idrogeno	5,75	5,90

Questi risultati dimostrano, che la nuova sostanza ha la composizione del prodotto di riduzione, non contenente più il doppio legame, come del resto era da prevedersi e risulta paragonando i risultati analitici, specialmente dell'isomero para, con il per cento di carbone e idrogeno dei due composti :

$$C_{15}H_{13}NO_2 = \begin{array}{l} C = 75,31 \\ H \quad 5,44 \\ N = 5,85 \end{array} \qquad C_{15}H_{15}NO_2 = \begin{array}{l} C = 74,68 \\ H \quad 6,22 \\ N = 5,81 \end{array}$$

Non si potette determinare l'azoto, essendo venuto meno il materiale. Questo amido brucia con grande difficoltà e si scioglie tanto nell'eccesso di acido, quanto nell'eccesso di alcale.

Acido fenilmetaamidoidrocinnamico.

Cinquanta gr. di acido puro f. a 181-182° con umettamento a 179° furono ridotti con amalgama di sodio al 3 %, come già si era fatto per l' orto. Il liquido divenne giallo, cristallizzando per raffreddamento un sale.

Diluitolo e precipitatolo con acido cloridrico si ebbe un precipitato solubile nell'eccesso di acido e di alcale, come l'amido dell'orto. Acidificando incompletamente la soluzione si ebbe un primo deposito giallo canario, sugheroso, inquinato da materia resinosa; mentre poi le acque madri di questa porzione, precipitate ancora con acido cloridrico, dettero una sostanza bianchissima, finemente polverosa, che esposta all' aria, sopratutto se umida, si arrossa immediatamente.

Ostacolano la purificazione di questa sostanza, e la sua facile alterabilità all'atmosfera, e l' azione speciale dei varii solventi su di essa. Tutti (alcool, acetone, benzina, cloroformio ed etere) pur sciogliendola in generale benissimo, la resinificano in tal modo, che tutti i varii depositi e per aspetto e per colore divenivano simili a pece, perdendo la proprietà di sciogliersi nell' eccesso di acido cloridrico, e si dovette sottoporli di nuovo tutti alla riduzione coll'amalgama. Così si potette riottenere in buona parte la sostanza bianca, polverosa.

Riuscirono anche vani i tentativi di purificazione col cloridrato e col solfidrato, che avrebbero dovuto formarsi a simiglianza dei rispettivi composti del para, e che invece qui non sono che prodotti resinosi anche quando, evitanto il riscaldamento, che anche esso altera la sostanza, si cercò di farli depositare nel vuoto pneumatico, per spontanea evaporazione delle acque madri. Nè si potette avere il sale di platino.

Perciò non mi rimase di meglio, che ridisciogliere la sostanza in acqua acidulata con acido cloridrico per poi riprecipitarla con ammoniaca, cessando dall'aggiunzione del reattivo appena il liquido non mostrava più di intorbidarsi, per evitare la soluzione alcalina, che anch' essa altera l'amido, tanto che riottenendola da essa con acido cloridrico, si mostra colorata ed in parte non capace più di ridisciogliersi nell'eccesso di acido.

Si ricorse come unico mezzo di purificazione al lavaggio con

acqua, sempre andando incontro al deterioramento della sostanza, causato probabilmente dall'aria sciolta nell' acqua, e dall'impossibilità di limitare il lavaggio per la parziale solubilità dell' amido nelle acque che filtrano, che precipitano perciò con $AgNO_3$, anche in assenza di cloruri. Dopo tante difficolta si giunse ad avere un po' di sostanza di buon aspetto, quasi bianca, ma analizzata dette cattivi risultati; pare che la causa ne sia la difficoltà con cui la sostanza brucia, anche se all'ossido di rame si sostituisce il cromato di piombo, e se si limita a meno di due decigrammi la sostanza nell'analisi. Le migliori combustioni dettero il 2 % e più di carbone in meno e quasi sempre l'acqua in più per la corrente di ossigeno prolungata, come dalle percentuali qui riportate :

C	71,14	70,9	71,9	71,9
H	6,6	6,39	6,07	6,9 (1)

L'amido fonde malissimo tra 120 e 190°.

Nel dubbio che questo non fosse il prodotto ricercato si ripetette la preparazione usando come riducente il cloruro stannoso con acido cloridrico, metodo consigliato da Spiegelberg.

La reazione a freddo non avvenne, a caldo o incompletamente o affatto rimanendo quasi tutto l'acido non trasformato. Si aggiunse allora alcool per sciogliere l' acido e così facilitare la reazione e, dopo prolungata ebollizione, il liquido rossastro fu mischiato con stagno polveroso, per trasformare in $SnCl_2$ l'$SnCl_4$. Scacciato l'alcool e precipitato il liquido con ammoniaca in eccesso, si separò un abbondante precipitato bianco, cristallino, nel liquido filtrato si ritrovarono solo traccio di una sostanza identica a quella già ottenuta coli' altro metodo. Per tema che l' amidoderivato non fosse rimasto nella parte solida, questa fu ridisciolta con acido cloridrico diluito e precipitata con idrogeno solforato per eliminarne lo stagno. Ma da un lato la precipitazione del solfuro è ostacolata dall' acidità del liquido, dall' altro si formano evidentemente prodotti solfuro-organici, come appare dall'odore caratteristico di mercaptani.

(1) Col cromato di piombo.

Acido fenilparaamidoidrocinnamico.

La riduzione di questo nitroacido fu fatta nel medesimo modo ehe per gli altri isomeri. Il liquido, trattato con l' amalgama, in principio giallo rossiccio, divenne alla fine dell'operazione gialletto. Separato il mercurio si diluì, si precipitò con acido cloridrico, si ottenne così il nuovo derivato, che, cristallizzato da un miscuglio di acqua e alcool, si presenta in prismetti microscopici gialletto-chiari (color crema) fondenti a 200-201^0. Dall'alcool solo gli aghetti sono un po' più grossetti, così che la massa si confonde meno colla polvere. Questo prodotto, se puro, si conserva inalterato per moltissimo tempo, mentre pare che anche una leggera impurità, contribuisce a renderlo estremamente alterabile, come lo si ebbe in una prima preparazione, partendo da porzioni di acido meno pure in quantità piuttosto piccola (gr. 10). Si abbrunava fin da quando si raccoglieva il precipitato e nel farlo bollire con acqua e alcool divenne addirittura rosso bruno, pur ritenendo quasi il medesimo punto di fusione 199-200^0 e dando nelle combustioni risultati analitici sufficientemente buoni.

Nella seconda preparazione questa sostanza così colorata, si ebbe solo negli ultimi depositi delle acque madri.

L'amido è quasi insolubile nell' acqua, nella benzina, nel cloroformio, nell' etere, si scioglie ancora meno nell' etere di petrolio, ma è abbastanza solubile nell'alcool sopratutto all'ebollizione.

Brucia con grandissima difficoltà, come in generale quasi tutte le sostanze di questa serie, così che le determinazioni di acqua danno cifre superiori a quelle richieste dalla teoria per la lunga corrente di ossigeno necessaria a bruciare il carbone.

I. Da gr. 0,2188 di sostanza di prima preparazione gr. 0,5967 di CO_2 e gr. 0,1289 di H_2O:

IL Da gr. 0,1810 della medesima porzione gr. 0,4940 di CO_2 e gr. 0,1090 di H_2O;

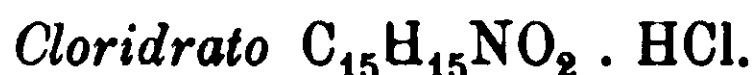
III. Da gr. 0,2112 della medesima porzione $\sqrt{\frac{765}{12^0}}$ ce. 10,13 = $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cc. 9,63.

E per cento :

	I.	II.	III.
Carbonio	74,37	74,43	—
Idrogeno	6,54	6,69	—
Azoto	—	—	5,72

Gli amidodorivati dell'orto f. a 147°, del meta a 195°, del para f. a 142° non furono preparati per mancanza di materiale.

Del fenilparamidoidrocinnamico si è ottenuto il cloridrato ed il solfidrato.

Cloridrato $C_{15}H_{15}NO_2 . HCl$.

Sciogliendo nell' acido cloridrico diluito l' amidoderivato, e concentrando il liquido filtrato, si ottenne per raffreddamento un deposito, fatto da aghetti setacei di color bianco sporco con p. di f. a 148-149°.

Solubilissimi nell'alcool non se ne separano però nè con migliore aspetto, nè con migliore punto di fusione.

Si tralasciò perciò di ricristallizzarli. Analizzati col metodo di Piria dettero il 70 % in più di cloro; differenza dovuta probabilmente alla formazione di cianuro.

Da gr. 0,2723 di sostanza gr. 0,1363 di AgCl e gr. 0,0100 di Ag.

E per cento :

$$Cl = 13,84$$

Mentre la teoria per $C_{15}H_{15}NO_2 . HCl$:

$$Cl = 12,79$$

Solfato $(C_{15}H_{15}NO_2)_2H_2SO_4$.

Per la formazione di questo composto si sciolse l'amido dell'acido in acqua e H_2SO_4. Per evaporazione del liquido si ha un deposito, costituito da scagliette giallo brunicce, alquanto impuro, mentre, se si ha cura di sciogliere l' amido nella minore quantità possibile di acqua acidulata, si ha un deposito per raffreddamento

fatto da mammelloncini a struttura concentrica, costituiti da granuli allungati a cono con la parte assottigliata al centro della rosètta posti a guisa di raggi di semisfera di color gialletto.

L' alcool scioglie, con difficoltà questa sostanza, richiedendo un'ebollizione prolungata e da esso per raffreddamento si deposita in aghetti setacei, bianchi, tanto fini e sottili, da confondersi disseccati con polvere.

Verso 220° fondono decomponendosi.

I. Da gr. 0,2121 di sostanza ottenuta per evaporazione e cristallizzata dall'alcool gr. 0,0982 di $BaSO_4$;

II. Da gr. 0,1917 della medesima porzione gr. 0,0889 di $BaSO_4$;

III. Da gr. 0,1947 di sostanza ottenuta per raffreddamento e cristallizzata dall'alcool gr. 0,0834 di $BaSO_4$.

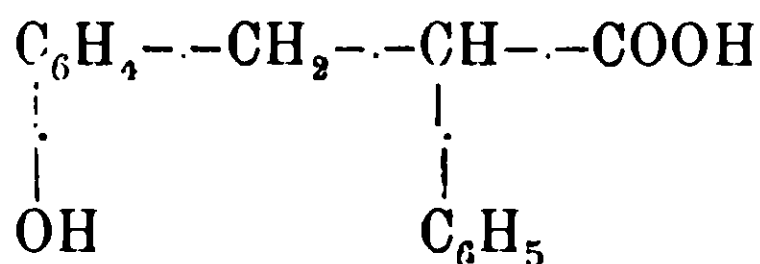
E per cento:

	I.	II.	III.
Solfo	6,35	6,36	5,88

Per $(C_{15}H_{15}NO_2)_2H_2SO_4$:

Solfo $^0/_0 = 5,51$

Acido fenilidroparacumarico. — Per l' azione dell' acido nitroso sopra l' amidoacido del para potendosi ottenere il corrispondente paraossiacido

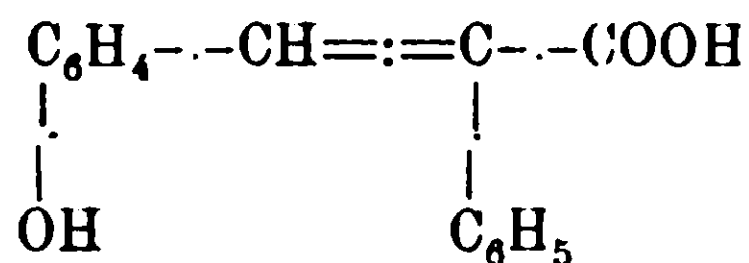
$$\begin{array}{lll} C_6H_4-\!\!-CH_2-\!\!-CH-\!\!-COOH \\ \vert \qquad\qquad\qquad\quad \vert \\ OH \qquad\qquad\quad\; C_6H_5 \end{array}$$

isomero dell'acido fenilmelilotico (ortossiacido) fusibile a 120° ottenuto da A. Oglialoro per l' azione dell' idrogeno nascente sulla fenilcumarina ([1]) e studiato in seguito da Sardo ([2]) si è preso l'amidocomposto ed in sospensione nell'acqua bollente si è sottoposto ad una corrente di vapori nitrosi, ottenuti scaldando HNO_3 di densità 1,37 con anidride arseniosa. Quando la sostanza cambiò

([1]) Gazz. chim. ital. 1879, T. IX, p. 432.

([2]) Rendic. della R. Accad. delle Sc. Fis. e mat. T. XXII, p. 118. 1883.

aspetto e si fece di un rosso più ranciato, interrotta la corrente dei vapori nitrosi, si lasciò il liquido a bollire per circa un'ora e poi si filtrò ancora caldo. Dal liquido filtrato per raffreddamento si separò una sostanza giallo ranciata, che cristallizzata dall'acqua e alcool si fuse a 180-182°. La parte rimasta sul filtro di colore pure giallo arancio carico, si sciolse in acqua di barite e si fece bollire con carbone animale, si ottenne così, dopo filtrazione, un liquido colorato in gialletto, dal quale l'acido cloridrico precipitò una sostanza bianca fusibile a 180°.

La poca quantità di sostanza ottenuta non ha permesso di farne l'analisi.

Volendo però meglio studiare il nuovo ossiacido, si è pensato di ottenerlo per altra via ed in sufficiente quantità. A questo fine si è fatto agire a caldo l'amalgama di sodio sopra l'acido fenilparacumarico;

fusibile a 219-220° ottenuto da A. Oglialoro [1] per l'azione dell'aldeide paraossibenzoica sull'acido fenilacetico. L'idrogenazione dell'acido fenilparacumarico avviene con grande facilità e fu fatta, mettendo l'acido nell'acqua, quasi bollente, e aggiungendovi, al solito, un amalgama al 3 %. Il nuovo acido fenilidroparacumarico, precipitato coll'acido cloridrico dalla soluzione sodica, si presenta quasi bianco, e basta dopo averlo ben lavato, cristallizzarlo una volta da una mescolanza bollente di alcool e acqua per averlo sufficientemente puro. Così preparato si presenta in laminette bianche, o leggermente colorate in roseo, poco solubili nell'acqua anche bollente, poco solubili nell'etere di petrolio, nella benzina, nel cloroformio, ma solubili nell'etere ordinario e nell'alcool, fondono a 179-180°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,211 di sostanza gr. 0,571 di CO_2 e gr. 0,111 di H_2O;

[1] Rendiconto della R. Acc. delle Scienze fisiche e matematiche, ottobre 1882, p. 184. Cabella, Rend. della R. Acc. delle Sc. Fis. e Mat. ottobre 1887, p. 220.

II. Da gr. 0,191 di sostanza gr. 0,523 di CO_2 e gr. 0,107 di H_2O;
III. Da gr. 0,191 di sostanza gr. 0,520 di CO_2 e gr. 0,107 di H_2O.

E perciò per cento parti :

	I.	II.	III.
Carbonio	73,80,	74,67	74,25
Idrogeno	5,84	6,22	6,22

Per l'acido fenilidroparacumarico $C_{15}H_{14}O_3$, si calcola:

Carbonio 74,38 Idrogeno 5,78

Debbo alla cortesia del Prof. Eugenio Scacchi, titolare di Mineralogia nella nostra Università, le determinazioni della forma cristallina di molte di queste sostanze. Di parecchie altre è stato fin'ora impossibile di averle in cristalli misurabili e perciò l'esame comparativo delle forme cristallografiche, importantissimo in questo caso, non si è potuto completare. Spero di poterlo far presto disponendo di materiale in maggior quantità : il Prof. Scacchi intanto pubblicherà le determinazioni fin'ora fatte.

ORTO		M
Acido f-o-n-cinnamico	*Acido allo-f-o-n-cinnamico*	*Acido f-m-n-cinnami*
Cristalli triclini in prismi rettangolari corti simili a romboedri giallo paglini, splendenti, trasparenti, p. f. 195-196°	Cristalli monoclini ordinariamentein corti prismi compressi, giallo paglini, splendenti, trasparenti. p. f. 146-147°	Cristalli triclini in pria molto allungati talvolta g minati giallo paglini, sple denti, trasparenti, p. f. 181-182°
—	—	—
—	—	—
		Sa
$\underline{A}Na5H_2O$, cristalli triclini in grosse tavolette esagonali allungate giallo pagline, splendenti, trasparenti.	— — — —	$\underline{A}Na . 6H_2O$. Aghetti fin simi, setacei, che si riunisco in lamin. saponacee con sple dore seric. al tatto, quasi bia
		Sa
$\underline{A}_2Ba . 5H_2O$. Aghetti setacei, giallo paglini, opachi, con splendore sericeo. A_2Ba. 8 o più H_2O. Aghi vetrosi gial. canar., splend., trasparenti.	— — — — — —	$A_2Ba . 2H_2O$, aghetti fin simi giallo paglini splende — — — —
		Sali
A . Ag, polvere leggerissima bianco giallognola.	Polvere leggerissima giallo canario (non analizzata).	Polvere leggerissima bi ca. $\underline{A}Ag$.
		Eteri
Cristalli rombici in corti prismi compressi giallo paglini, splendenti, trasparenti, p. f. 75-76°.	Lunghi aghi setosi giallo paglini, splendenti, p. f. 94-95° — —	Cristalli monoclini in lu ghi prismi a sezione rombi giallo paglini, splendent trasparenti, p. f. 78-79°.
		Amid
Fenilcarbostirile. Aghetti setosi bianco rosei, p. f. 173-174°. F-o-amidoidrocinnamico. Polvere gialletta, f. 148-149°. — — — — — — — —	— — — — — — — — — — — — — —	— — Fenilmetaamidoidrocinn mico. Polvere finissima bianchissima, p. f. ? — — — — — — — —

TA	PARA	
Acido allo-f-m-n-cinnam.	*Acido f-p-n-cinnamico.*	*Acido allo-f-p-n-cinnamico*
Aghi setacei con splendore sericeo bianchi, opachi p. f. 195-196° ? — — —	Abitualmente in aghi sottilissimi riuniti a ciuffi, difficilmente in cristalli alquanto più grossi, ma non misurabili p. f. 213-214° — — —	Si addiziona a tutti i solventi, giallo canario opaco. p. f. 138-142° *Idra.o* con 1 m. acqua in aghi lunghi, vetrosi, spl. e tr. diffic. in grossi prismi (non det.) o in cristalli aciculari del sistema rombico, con notevole dicroismo giallo, giallo verdiccio.
sodici		
Cristallizza, giallo canario, splendente, trasparente, (non analizzato).	ANa . $4H_2O$. Aghetti setacei, gialli, assai simili al meta opachi con splendore sericeo.	Non ben determinato, giallo canario, aghetti, vetrosi.
baritici.		
$A_2Ba4\ ^1/_2H_2O$. Cristalli triclini in corti prismi, giallo pagli, splendenti. — — —	$A_2Ba . H_2O$, cristalli monoclini in tavollette romboidali, giallo paglino, splendenti, trasparenti. — —	A_2Ba2H_2O aghetti setosi riuniti a ciuffetti, giallo oro, splendenti, opachi. — — —
argento		
Polvere bianca leggerissima (non analizzata).	AAg . H_2O, laminette madreperlacee.	AAg. Polvere giallo canario.
metilici.		
Laminucce micacee con forma romboidale p. f. 115-116°. —	Cristalli monoclini in aghi giallicci, splendenti, trasparenti, p. f. 141-142°.	Aghetti sottilissimi, giallicci assai simili all'isomero, p. f. 147-148°5.
derivati.		
— — — — — — — — — — — — —	— F-p-amidoidrocinnamico. Polvere costituita da prismetti microscopici, gialletti p. f. 200-201°. $C_{15}H_{15}NO_2.HCl$, aghetti setacei, bianco-sporco p.f. 148-149° $(C_{15}H_{15}NO_2)_2H_2SO_4$, aghetti setacei, bianchi p.f. verso 220°. Acido fenilidroparacumarico, $C_{15}H_{14}O_3$, p. f. 179-180°, laminette bianche, leggermente colorate in roseo.	—

Napoli. Istituto chimico della R. Università. Febbrajo 1895.

Natura e causa della pressione osmotica;

di ETTORE MOLINARI.

(*Giunta il 16 febbraro 1895*).

Dovendo spiegare un fenomeno da lungo tempo noto e in più sensi discusso, sarà opportuno fare ua brevissimo cenno storico per meglio fissare a quale punto si trova oggi la questione. Lo studio dell'osmosi procedotte di pari passo collo studio della diffusione dei liquidi. Del primo fenomeno se ne occuparono : l'abate Nollet nel secolo scorso, il Parrot, che credeva avere scoperto una nuova forza naturale, N. W. Fischer (1822), Dutrochet (1827), Magnus (1827), Jerichau (1835), Brücke (1843), Vierordt (1848), Liebig (1848) (per spiegare il movimento dei succhi negli organismi animali), Jolly (1849) e Ludvig (1849). Nessuno di quegli osservatori dedusse dalle esperienze fatte qualche legge d'indole generale, e solo si limitarono a studiare il fenomeno in diverse condizioni e con diverse sostanze ed impiegando esclusivamente membrane animali. Il Traube ([1]) pel primo, nel 1867, ideò delle membrane artificiali costituite dal precipitato ottenuto da due sali metallici. Queste membrane son molto più perfette di quelle animali, perchè permettono il passaggio attraverso ai loro fori esclusivamente a certe sostanze e non al relativo solvente. Nel 1877 il W. Pfeffer ([2]) diede una forma più maneggievole a quelle membrane del Traube formandole in celle di porcellana e preferibilmente usò di quelle con ferrocianuro ramico. Ideò un'apparecchio semplice munito di manometro, e per soluzioni zuccherine ottenne forti pressioni, proporzionali, però alla concentrazione e dipendenti anche dalla temperatura. Di questi risultati il Pfeffer se ne servì solo a scopi fisiologici e rimasero inutilizzati sino al 1885 quando J. H. van't Hoff ([3]) ne dedusse una geniale teoria delle soluzioni. Il de Vries ([4]) nel 1884 riprendendo, a scopi fisiologici, alcune esperienze osmotiche fatte dal Pringsheim nel 1854, riuscì a trovare alcune cellule

([1]) Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1867, pag. 87.

([2]) " Osmotische Untersnchungen. Leipzig 1877.

([3]) Arch. néerl., XX, 1885; riassunto nel : Zeitschr. f. phys. Chem. I, 1887, pag. 481.

([4]) Pringskeims Jahrbücher XIV, 1884, pag. 427.

vegetali, che servivano abbastanza bene da osmometri, e così preparò soluzioni di diversi sali, con pressione osmotica eguale, chiamandole soluzioni isotoniche.

Il fenomeno della *diffusione* fra liquidi o soluzioni di diversa concentrazione, non separati da membrane, venne preso in considerazione dapprima da Parrot 1815. Cogli stessi studi del Graham (1851), sulle sostanze le più svariate, si arrivò a qualche legge più generale ed a qualche relazione stechiometrica.

Il Fick ([1]) nel 1855 con nuove esperienze dedusse una teoria della diffusione, controllandola con calcoli matematici, e concluse che la quantità di sale che diffonde attraverso ad una data sezione è proporzionale alla differenza di concentrazione fra due sezioni infinitamente vicine; ammise poi che ogni sostanza in un dato solvente possiede uno speciale *coefficiente di diffusione*.

Ricerche sperimentali e matematiche vennero fatte in seguito dal Beilstein (1856), da Simmler e Wild (1857), da Graham (1861), da Marignac (1874), da Stefan (1878), da Weber (1879), da Long (1880), da Scheffer (1883), e tutti confermarono che la legge del Ficke è generalmente giusta ma in alcuni casi, solo approssimativa.

Il Nernst nel 1888, cioè poco dopo la pubblicazione della teoria delle soluzioni del van't Hoff, basata sulla pressione osmotica, tentò di dimostrare ([2]) che il fenomeno della diffusione si spiega egualmente colla forza osmotica e che quindi in soluzioni sovrapposte essa si è eguagliata quando cessa la diffusione.

A tal punto non resta che studiare le cause intime e la natura della pressione osmotica stessa. Il van't Hoff dimostrò che la pressione esercitata da una soluzione in un osmometro, è dovuta soltanto alla sostanza sciolta ed è proporzionale alla quantità della sostanza stessa; il solvente non c'entra per niente perchè ha passaggio attraverso la membrana.

La pressione osmotica è inoltre direttamente proporzionale alla temperatura assoluta, e corrisponde esattamente alla pressione che eserciterebbe la stessa quantità di sostanza se fosse allo stato gassoso, nello stesso volume indicato dalla soluzione. Dimostra teoricamente e sperimentalmente l'applicazione che si può fare alle

([1]) Pogg. Ann. XCIV, 1855, pag. 59.

([2]) Zeitschr. f. phys. Chem. II, 1888, pag. 613.

soluzioni diluite, delle leggi del Boyle, del Gay-Lussac e dell'Avogadro. Trovò infatti che se nella formola generale dei gas si sostituisce il valore della pressione, colla pressione osmotica, si arriva allo stesso valore della costante R, come pei gas. Conclude allora che la pressione osmotica è della stessa natura della pressione cinetica dei gas, ed è dovuta agli urti della sostanza sciolta contro le pareti della membrana. È a tutti noto le importanti conseguenze pratiche che risultarono da questa ipotesi e quale spinta hanno avuto gli studi di fisico-chimica. Molti studiarono in seguito il medesimo argomento sia dal punto di vista teorico che sperimentale e quasi tutti si trovarono d'accordo sui risultati, ma vi furono e vi sono ancor oggi delle divergenze rimarchevoli sul modo di spiegare la natura della pressione osmotica, e non si sa quasi nulla sulle cause della medesima. Accenno cronologicamente ed in succinto ai lavori dei principali autori che presero parte alla discussione di questo argomento, per farci un'idea a quale stadio si trova la questione e di là prendere le mosse per esporre il mio modo di vedere in proposito.

Gouy e Chaperon [1] dimostrano che la gravità ha una minima e trascurabile influenza sull'equilibrio osmotico e sulla concentrazione delle soluzioni negli strati inferiori.

Planck [2] in una pubblicazione sulla costituzione molecolare delle soluzioni diluite, arriva con considerazione di termodinamica ad alcuni risultati eguali a quelli ottenuti da van't Hoff collo studio della pressione osmotica. G. Tammann [3] dimostra che le curve di soluzioni isotoniche coincidono colle curve analoghe e costanti di eguali tensioni di vapori. Arrhenius [4] dimostra teoricamente e con esperimenti ideali lo stretto legame e l'equivalenza fra la pressione osmotica delle soluzioni diluite e la corrispondente tensione dei vapori. Van't Hoff e Reicher [5] dimostrano sperimentalmente la relazione ed equivalenza fra la pressione osmotica, l'abbassamento del punto di congelazione e la conducibilità elet-

(1) Comp. rend. CV, 1887, pag. 117.
(2) Zeitschr. f. phys. Chem. I, 1887, pag. 577.
(3) " " " II, 1888, pag. 512.
(4) " " " III, 1889, pag. 115.
(5) " " " III, 1889, pag. 198.

trica delle soluzioni diluite. Fu, per la prima volta, il Pupin ([1]) che tentò di dimostrare matematicamente che la pressione osmotica è di natura statica e non cinetica, e perciò levando il solvente all'esterno cessa la pressione. Osservò inoltre che se tale pressione cinetica delle soluzioni esistesse anche in vasi aperti, come ammettono il van't Hoff e l'Ostwald, dovrebbe rompere le pareti dei vasi.

G. Bredig ([2]) rispondendo a Pupin sostiene la natura cinetica e non statica della pressione osmotica. Come i gas ed i vapori, quando aumenta la pressione e diminuisce il volume, non seguono più la legge del Boyle e Gay-Lussac, perchè, come dimostrò il Van der Waals, interviene un' attrazione specifica a fra molecole eguali, così immaginando di contropporre una forza eguale o quasi, ad a, ma in senso opposto deve ritornare la regolarità delle leggi sui gas e la pressione ridivenire cinetica. In modo analogo, per le soluzioni, il solvente eserciterebbe precisamente questa contro-azione sulla sostanza disciolta tornando a farla funzionare in modo analogo ai gas. Quindi l'origine della pressione osmotica essendo dovuta a differenze fra due attrazioni sarebbe di natura statica, ma il risultato o l' effetto, che è la pressione osmotica, ridiviene di natura cinetica.

Questo ragionamento ingegnoso non spiega però come levando il solvente all'esterno dell' osmometro cessi la pressione, giacchè, per soluzioni diluite, il solvente è ancora in quantità immensamente grande in confronto alla sostanza sciolta e dovrebbe pur tuttavia esercitare la contropressione a.

Un avversario deciso della teoria di van't Hoff sulla natura della pressione osmotica è il L. Meyer ([3]), il quale arriva a conclusioni *diamentralmente opposte* e dice che " la pressione osmotica " non è una pressione della sostanza disciolta, ma sibbene del " solvente, non è una pressione dello zucchero (per soluzioni zuc- " cherine acquose) ma bensì dell'acqua solvente, ed in generale si " deve considerare la pressione osmotica dovuta alla sostanza che " passa attraverso la parete e non a quella per la quale essa è

([1]) Inaugural-Dissertation-Berlin 1889 e Zeitschr. f. phys. Chem. IV, pag. 590.
([2]) Zeitschr. f. phys. Chem IV, 1889, pag. 444.
([3]) " " " V, 1890, pag. 23.

" impermeabile ". Il van't Hoff (1) rispondendo brevemente al L. Meyer sostiene e conferma la sua ipotesi servendosi di esempi ed esperimenti ideali con miscele gassose.

Il Nasini solleva pure qualche dubbio specialmente riguardo alla dimostrazione fatta del Plancke e non sa concepire " come si possa " giungere a quello stato di gassificazione quando si tratta di so- " stanze non volatili a nessuna temperatura, come alcuni minerali, " o decomponibili, come quelle organiche fisse, e del come la pres- " sione possa esercitarsi da una sostanza in soluzione quando esiste " sempre il liquido ". Afferma inoltre non esservi un legame fra la teoria delle membrane del van't Hoff e la legge dell'Avogadro, perchè colle membrane vegetali si ottengono valori disparatissimi, e secondo il Nasini dette membrane sarebbero più perfette di quelle artificiali del Pfeffer. Io credo però che nelle membrane vegetali vi sieno delle cause d' errore dovute probabilmente alla natura della sostanza contenuta nell'interno della cellula vegetale, ciò che spiega anche la difficoltà del de Vries nel trovare cellule adatte. Quindi come il Traube (3) trovò che le sue membrane artificiali erano più perfette di quelle animali, così altrettanto potrà dirsi per quelle artificiali del Pfeffer rispetto alle vegetali, e l'esperienza conferma tale supposizione.

Il Planck (4) in una nuova pubblicazione sulla pressione osmotica, basandosi sull' equilibrio termodinamico, arriva per una via differente da quella usata dal van't Hoff, alle stesse leggi della pressione osmotica, la quale è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta ed al numero delle molecole sciolte, ma indipendente dalla natura di queste. Non discute la questione se la pressione sia di natura cinetica o statica.

Pickering (5) trova giuste le leggi dedotte dalla pressione osmotica, ma sostiene essere completamente false le basi su cui posa quella teoria. Il Boltzmann (6) è il primo che tenta una dimostra-

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. I, 1890, pag. 174.

(2) Rendic. Acc. Lincei VI, 1890, 175.

(3) Archiv. f. Anatomie n. Physiologie 1867, pag. 87; e Ostwald : Lehrb. der allg. Chem. 1891, voi. I, pag. 653.

(4) Zeitschr. f. phys. Chem. VI, 1890, pag. 187.

(5) Phil. Mag. XXIX, pag. 490 e Zeitschr. f. phys. Chem. VI, 1890, pag. 367.

(6) Zeitschr. f. ph. Chem. VI. 1890, pag. 474.

zione completa dell'ipotesi del van't Hoff dal punto di vista della teoria cinetica dei gas. Cerca di dedurre matematicamente che le molecole sciolte esercitano la stessa pressione, come se fossero allo stato gassoso, senza solvente, ma nell'egual volume, e che la pressione osmotica è dovuta soltanto alle molecole della sostanza sciolta. Prende in considerazione l'attrazione della parete del vaso sulle molecole del sale sciolte, ma non discute l'azione delle numerosissime molecole del solvente, rispetto alle poche della sostanza sciolta. Non considera il fenomeno osmotico nei suoi dettagli e non parla affatto delle cause intime che producono l'osmosi,

Molti ammettono che la pressione osmotica esista nelle soluzioni anche quando non si trovano nell'osmometro, cioè in vasi aperti non porosi, e se però non è manifesta o non rompe le pareti dei vasi, come disse il Pupin, ciò è dovuto, secondo l'Ostwald ([1]), ad un'altra forza che si manifesta in senso contrario, cioè a quella delle attrazioni molecolari che agisce normalmente alla superficie dei liquidi (*der normale Binnendruck* ([2])).

Il Naccari ([3]) mosse pure alcune obbiezioni all'ipotesi del van't Hoff e preferisce attribuire la pressione osmotica come dovuta piuttosto all'attrazione dello zucchero per l'acqua, riconoscendo però che questa supposizione non spiega tutti i fenomenti osmotici.

Il Magnanini ([4]) dimostrò come le esperienze del Naccari non siano punto in contraddizione coll'ipotesi del van't Hoff, anzi si possano spiegare benissimo colla medesima.

Recentemente B. Moore ([5]), riconoscendo che solo le leggi ma non le cause della pressione osmotica sono a tutt'oggi ben note, tentò di sviluppare un'ipotesi sulla vera causa di quel fenomeno e crede averla trovata nella tensione superficiale dei liquidi. Studiò infatti la curva limite di contatto fra la soluzione ed il solvente,

([1]) Lehrb. d. allg. Chem. 1891, voi. I, pag. 673. Dello stesso avviso è anche il Magnanini, Gazz. chim. ital. XXIV, 1894, I, pag. 81.

([2]) J. D. van der Waals, " Die Continuität des gasförmigen u. flüssigen Zustandes ,, 1881 Lepzig. Vedi anche: Ostwald, Lehrb. vol. I, pag. 538.

([3]) Rendic. Acc. Lincei, 1898, I sem., pag. 237 e II sem., pag. 136.

([4]) Rendic. Acc. Lincei, 1893, I sem., pag. 416 e Gazz. chim. ital. XXIV, 1894, voi. I, pag. 81.

([5]) Phil. Mag. XXXVIII, 1894, 279.

in tubi capillari, e calcolò il diametro che questi devono avere perchè la differenza della pressione capillare nei medesimi raggiunga il valore della pressione osmotica. Giunse così ad un diametro di 18×10^{-7} cm., cioè ad un numero appartenente all'ordine di grandezze, al quale appartengono pure le " dimensioni molecolari ". L'Ostwald [1] rilevò subito come quest'ipotesi a base di fenomeni capillari non abbia nessuna ragione d'essere, giacchè non si può parlare di una superficie limite, anzi essa non esiste, fra soluzione e solvente, essendo facilmente mescolabili.

A tutt'oggi dunque un'ipotesi generalmente accettata sulle cause e sulla natura della pressione osmotica non esiste ed i dissidi continuano anche tutt'ora come lo possiamo dedurre dalle parole degli stessi scopritori di quelle leggi. Infatti il Nernst [2] si esprime così: " *was den Druck ausübt*, mag auch hier ausser Diskussion " bleiben, weil ihr eine klare physikalische Bedentung vor der " Hand fehlt. Wenn wir in obigem Beispiel vom osmotischen Druck " des Chlorkaliums sprechen, so ist das Sache der Terminologie; " wir drücken damit aus, dass eben gerade das Chlorkalium den " osmotischen Stempel *nicht* passiren vermag ". E lo stesso van't Hoff, nella conferenza tenuta alla Società Chimica Germanica rilevò lo stato di controversia colle seguenti parole [3]:

" . . . . . Andererseits war es die Theorie der verdünnten Lö- " sungen und der osmotische Druck; und ich überliess dem Vor- " stand die Wahl, speciell weil ich nicht gegen den Wunsch der " Gesellschaft ein Thema anrühren mochte, das wegen des ungün- " stingen Urtheils von Fachgenosson, die Sie und ich hochschätzen " in diesem Moment weniger geugnet erschien . . . ".

Natura e causa della pressione osmotica.

Riassunto così sommariamente lo stato della questione, sembrami che la soluzione non si farà molto aspettare, ed io cercai di portarvi un contributo senza pretensione d'aver risolto in modo definitivo il problema. I concetti qui sotto esposti, ripresi da altri,

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. XVI 1895, pag. 171.

(2) Zeitschr. f. phys. Chem. XI 1893, pag. 1.

(3) Berichte d. deutsch. chem. Gesell. XXVII 1894, pag. 6.

con corredo di materiale sperimentale, che io non ho a disposizione, potranno forse in seguito spianare la via ad una ipotesi più generalmente accetta, sulla natura e le cause della pressione osmotica. Quei concetti fermerebbero l'embrione della nuova ipotesi.

Uno dei nodi della questione sta nello stabilire se il solvente, che trovasi nell' osmometro durante l' esperimento, si trova nelle stesse condizioni del solvente all'esterno. Vediamo di chiarirlo con un esempio. Immaginiamo una cella del Pfeffer, semipermeabile, della capacita d'un litro e piena d'un gas A, il quale non può uscire. Se circondiamo la cella con un gas B, che può penentrare nell'interno, il manometro segna due atmosfere: una dovuta al gas A, l' altra al gas B. Supponiamo ora di verniciare con una sostanza ideale l'osmometro, in modo da impedire l' uscita dei gas interni A e B, ma permettere l'entrata ad un terzo gas C, che si mette liberamente all'esterno. Il manometro segnerà allora tre atmosfere. Verniciando con altra sostanza ideale, si potrà far entrare un quarto gas D, e la pressione sarà di quattro atmosfere, ecc. L'ultimo gas, secondo il van't Hoff, esercita sempre la stessa pressione di un'atmosfera, all'interno ed all' esterno, perchè ha libera l' entrata e l'uscita.

Prendiamo ora un cilindro impermeabile del volume di un litro, munito di stantuffo e pieno, alla pressione ordinaria, dell' ultimo gas D. Se noi riduciamo, collo stantuffo, il volume ad $^1/_4$ dovremo esercitare una pressione di 4 atmosfere.

Questo gas però si trova nelle stesse (o analoghe) condizioni come nell'interno della cella ideale del Pfeffer (quando è insieme ai gas A, B, C), pur avendo libero passaggio a traverso le pareti della medesima. Infatti la caratteristica di un gas o vapore sotto la pressione di 4 atmosfere in confronto di quello sotto un'atmosfera, sta nel fatto: che nell' unità di volume, a pari condizioni di temperatura, si trova un numero quadruplo di molecole e la distanza media reciproca fra le stesse è di $^1/_4$. Sicchè una molecola *qualunque* della miscela gassosa nell'osmometro (e quindi anche una molecola del gas D che può passare attraverso i pori della parete), si trova in condizioni molto analoghe ad una molecola dello stesso gas compresso (da solo) a 4 atmosfere, perchè essendo eguali le temperature, le velocità loro sono pure eguali. Essendo inoltre lo stesso il numero delle molecole contenute nell' unità di volume

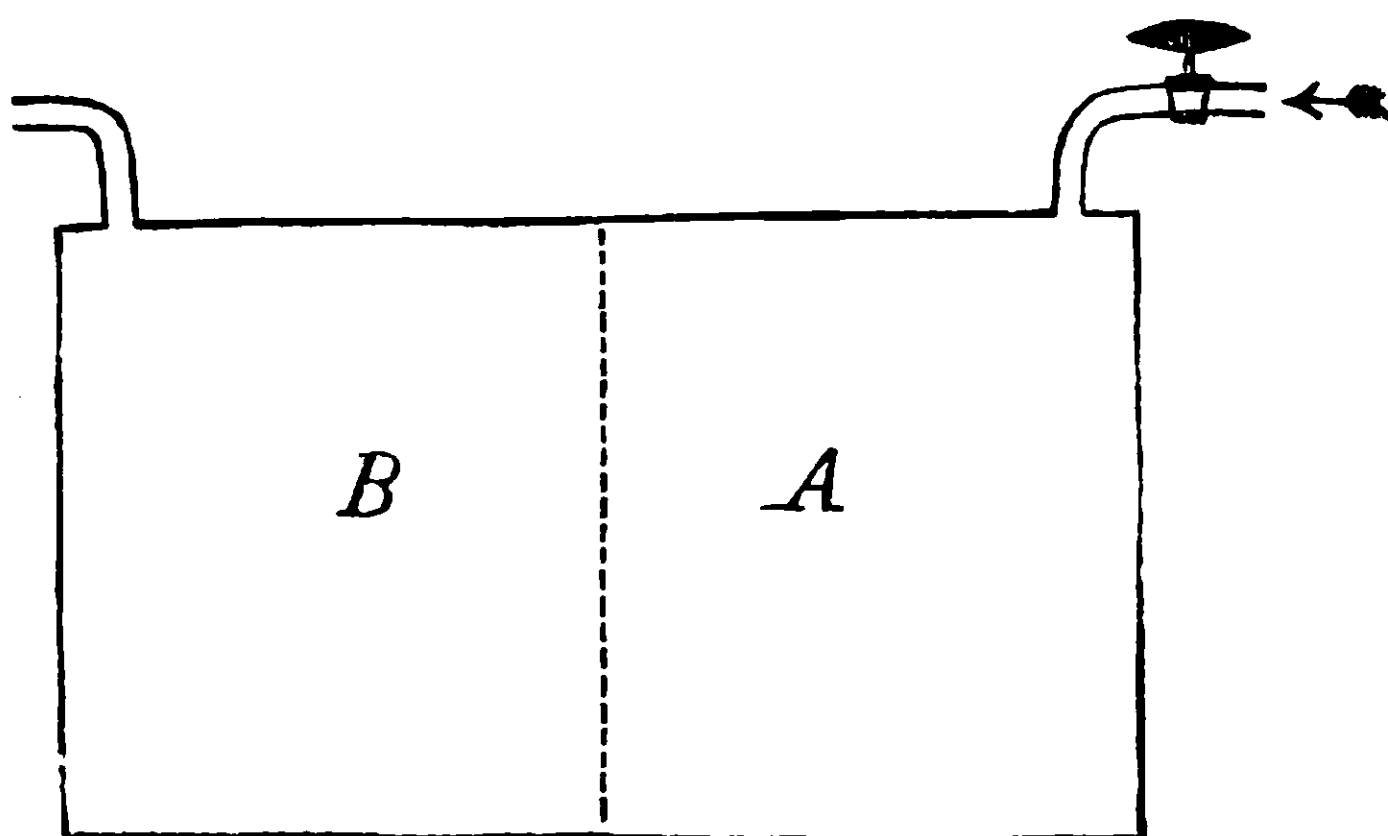
dell'osmometro (coi gas A, B, C, D) e del cilindro col gas D a 4 atmosfere, allora *il numero delle collisioni* delle molecole fra dl loro e contro l'unità di parete del vaso (e da ciò dipende la pressione) è il medesimo in ambi i casi, e cioè quattro volte maggiore che in un gas ad una sola atmosfera di pressione. È dunque vero che il gas D nell'interno dell'osmometro esercita la pressione di un'atmosfera come all'esterno, ma si trova però in condizioni ben diverse e gode di quasi tutte le proprietà di un gas sotto quattro atmosfere di pressione, tenendo conto che la pressione totale della miscela è dovuta alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas. Questo fatto risulterà ancor più evidente colle considerazioni esposte più avanti.

Io credo che su questo modo di spiegare il fenomeno osmotico nei gas, possono convenire tanto i seguaci del van't Hoff come quelli del Lothar Meyer, giacchè ciò non cambia nulla alla legge sui fenomeni osmotici. Vedremo più sotto come questo ragionamento si possa applicare ai fenomeni osmotici delle soluzioni.

Cerchiamo ora di chiarire i fenomeni di diffusione, per arrivare ad una definizione dei medesimi, molto più generale di quella sin ad ora ammessa. Tutti riferiscono le definizioni della diffusione, a soluzioni o liquidi di diversa concentrazione, e prendono in considerazione la forza che spinge dal basso in alto o viceversa le molecole della sostanza disciolta. L'Ostwald [1] si esprime così: " Ein zweites Erscheimungsgebiet, dessen Ursache gleichfalls der " osmotische Druck ist, stelit sich dar, wenn man denselben sich " frei bethätigen lässt. Er bedingt eine Bewegung der Teilchen " des gelösten Stoffes aus den Orten, wo sie dichter angehäuft sind, " und demgemäss einen stärkeren Druck ausüben, nach denen, an " welchen sie in gernigerer Menge und daher mit schwächerer " Druckleistung vorhanden sind, und zwar so lange, bis die Kon- " zentration und damit der Druck überall gleich geworden ist ".

Non si parla mai delle molecole del solvente ed anzi pare quasi che ogni movimento cessi appena la soluzione è diventata omogenea. Io invece voglio considerare la diffusione da un punto di vista più generale e cioè immaginare che anche in un liquido semplice (solvente), senza che contenga nessuna sostanza sciolta, le

(1) Lehrb. d. allg Chem. 1891, vol. I, pag. 674.

molecole del medesimo si trovino in movimento e che cioè continuamente, molecole dal basso si portino (diffondano !) in alto e viceversa; e che nel caso di soluzioni, anche dopo raggiunta l'omogeneità, le molecole della sostanza sciolta continuano a muoversi come quelle del solvente attraverso al solvente stesso dal basso in alto e viceversa. Allora possiamo ammettere che nei liquidi semplici si ha uno stato continuo di diffusione, e che nell'esempio di soluzioni si ha a che fare con un caso particolare di un fenomeno più generale. Consideriamo il fenomeno più dettagliatamente nel caso dei gas, e vedremo in seguito le conseguenze che se ne deducono per la nuova ipotesi sulla pressione osmotica.

Immaginiamo due vasi combacianti con una parete comune che porta dei fori di qualunque grandezza (come i fori della cellula del Pfeffer ovvero dei veri fori misurabili a millimetri) od anche immaginiamo in quel punto una parete ideale, permeabile che divide i due vasi. Se tanto in A quanto in B si trova dell'idrogeno alla stessa pressione di un' atmosfera, possiamo immaginare, in modo analogo alla diffusione, che all' unitá di tempo N molecole di idrogeno di A passino in B, ed altrettante di queste ultime passino in A. Se dal rubinetto in A perviene dell'idrogeno sotto una pressione leggermente maggiore di un' atmosfera e crescente lentamente sino a due atmosfere, mentre il rubinetto del vaso B resta aperto, avremo questo cambiamento: da A passerà in B, nell'unità di tempo, un numero sempre maggiore di molecole, sino a raggengere 2 N, mentre da B passerà in A sempre lo stesso numero N di molecole nella stessa unità di tempo. Se il gas perviene in A con tre atmosfere di pressione usciranno 3 N molecole nell' unità di tempo, mentre ne entreranno solo N molecole ecc. Sup-

poniamo ora il caso che la parete di separazione sia semipermeabile e che nel vuoto A si trovi un dato numero di molecole di acido carbonico che non possono uscire. Quando dal rubinetto ideale di A perviene del.'idrogeno a tre atmosfere, siccome trova degli incagli all'uscita, nelle molecole di anidride carbonica, così nell'unità di tempo non usciranno più 3 N molecole d'idrogeno, mentre dal vaso B nel quale non c'e nessun incaglio, entreranno sempre N molecole, e perchè da A possono uscire *3 N* molecole nella stessa unità di tempo, è necessario che si aumenti la pressione in A, acciò quelle molecole urtino più sovente le pareti ed incontrino più sovente i fori d'uscita, sino ad eguagliare l'incaglio prodotto dalle molecole di anidride carbonica. Le cosseguenze di questa considerazione lo tireremo più innanzi. Vogliamo ora chiarire un altro concetto e cioè conoscer più da vicino lo stato delle sostanze quando sono in soluzione.

Prima però vediamo brevemente come dobbiamo concepire lo stato liquido e come quello gassoso. Mentre nei liquidi le molecole hanno per scambievole attrazione una certa *energia potenziale* e la loro velocità è relativamente così piccola che si aggirano le une intorno alle altre in orbite chiuse, nei gas invece l'energia potenziale delle molecole è nulla quando è loro consentito uno spazio sufficiente, in ogni caso essa è così piccola e tanto inferiore alla *energia attuale* da cui sono animate, che nelle collisioni le loro orbite si piegano ma non si chiudono, come succede pei liquidi, e restando aperte esse possono percorrere anche brevi tratti in linea retta senza altre collisioni.

Ora, se un dato peso di sostanza P, per esempio alcool, allo stato gassoso occupa il volume di 1 litro, le molecole si trovano fra loro ad una distanza media *s*, e sono dotate di una certa velocità o di una certa forza di moto. Se ora sciogliamo lo stesso peso P di alcool liquido in tant'acqua di formare esattamente il volume di un litro, le molecole di alcool, dopo essersi distribuite omogeneamente in quello spazio, vengono ad avere fra loro la medesima distanza *s*, come quando erano allo stato gassoso, cioè, essendo stata vinta l'energia potenziale dello stato liquido, hanno riacquistato la stessa velocità dello stato gassoso.

L'azione dell'acqua pare dunque sia stata quella di intromettersi fra le molecole dell'alcool liquido, di vincere la forza che le teneva

unite ad una data distanza, caratteristica e costante per lo stato liquido, e ridarle in parte le proprietà dello stato gassoso.

Si potrebbe quasi dire che il solvente ha proprietà di gassificare le sostanze liquide e solide, in modo analogo, ma non identico, al calore. E non è improbabile di poter dedurre matematicamente e dimostrare sperimentalmente la completa equivalenza fra il lavoro impiegato dal solvente e quelle del calore, per portare una certa quantità di sostanza ad un egual volume, nell'un caso come soluzione, nell' altro caso come vapore. Nell' esempio di prima si può seguire anche l' azione delle molecole del solvente su quelle della sostanza sciolta : quest' ultima avendo riacquistata tutta la forza viva del movimento molecolare caratteristica dello stato gassoso, non chiudono le loro traiettorie intorno a quelle del solvente, ma seguitano a muoversi in linea retta fra due collisioni, e *resterà ancora loro un piccolo spazio od una piccola atmosfera tutt' all' intorno, nella quale si muovono liberamente come allo stato di gas.*

Immaginiamo di descrivere intorno a ciascuna molecola della sostanza disciolta una sfera con un raggio eguale della *distanza media* che intercede tra essa e quella del liquido solvente. Diciamo SFERA MOLECOLARE DELLO STATO GASSOSO DELLE SOLUZIONI, la sfera così definita, la quale sarà di piccolissimo volume in ogni caso non solo, ma sarà anche piccola la somma di codeste sfere, che diremo v, in confronto del volume totale della soluzione chiusa nell' osmometro. Se ora penetra nella soluzione per osmosi una quantità di acqua che occupa il volume v'', la somma dei volumi delle " sfere dello stato gassoso " diventerà $v - v'' = v'$ perchè l'elasticità del liquido solvente è trascurabile in confronto a quella dei gas. Allora detta p la pressione osmotica corrispondente al volume v suddetto, e p', l' altra corrispondente al volume nuovo v' si avrà : $p . v = p' . v$. Ora notando che v è piccolo, assolutamente parlando, la variazione $v - v'' = v'$ è sensibile, è perciò la nuova pressione osmotica p' riuscirà notevolmente accresciuta. — Quando la concentrazione aumenta, cioè la distanza fra le molecole della sostanza disciolta diminuisce, avremo degli stati intermediari che assomigliano a quelli delle sostanze allo stato di vapore; e quando finalmente vi sarà tanto solvente quanto sostanza sciolta potremo confrontare pure questo caso con quello dei vapori saturi.

Stabilite tutte queste basi veniamo alla spiegazione del fenomeno osmotico e alla causa del medesimo.

Quando nell' osmometro abbiamo un gas A alla pressione ordinaria, e la parete semipermeabile non gli permette l'uscita, circondandolo di un'atmosfera di gas B che può penetrare nell'osmometro delle molecole di questo entreranno per tutti i fori. Giunte nell'interno non potranno più uscire colla stessa facilità colla quale sono entrate, perchè le molecole del gas A renderanno loro meno facile l' uscita; e più precisamente, non tutte le molecole di B verranno ad urtare la parete e ad incontrare i fori così sovente come se il gas A non fosse presente. Allora per un certo tempo le molecole di gas B entrano in maggior numero di quello che escono e la pressione nell'interno aumenta mano mano, perchè nel medesimo spazio vien a trovarsi un maggior numero di molecole di gas, e quando la pressione ha raggiunto due atmosfere resta costante, vale a dire che entrano ed escono nell' unità di tempo egual numero di molecole. Ma siccome quelle dell' interno hanno minor numero di fori a disposizione per l' uscita, così dovranno urtare la parete ed incontrare i fori un maggior numero di volte nell' unità di tempo in confronto alle molecole di gas B che si trovan all'esterno, in modo da giungere all'equilibrio. Se nel medesimo osmometro avessimo un numero doppio di molecole di gas A, allora l'incaglio per l'uscita delle molecole di gas B è doppio, e nell'unità di tempo, potranno uscirne tante quante ne entrano, solo nel momento in cui si avrà raggiunto pressione doppia. Allora le molecole B, con minor numero di fori d'uscita. hanno maggior probabilità d'incontrarli, perchè esse trovandosi più numerose nell' unità di volume all' interno confronto all' esterno, arriveranno all'unità di tempo più sovente contro la parete. Dunque il fatto dell' entrata e dell' uscita nello stesso tempo di egual numero di molecole del gas B, non dimostra punto che esso si trovi nelle stesse condizioni all'interno ed all'esterno, anzi le molecole dell'interno godono a preferenza di proprietà analoghe alle molecole del gas A, che si trova sotto maggior pressione ed infatti le une e le altre diminuirono nella stessa proporzione la distanza di percorso, ed aumentarono in egual proporzione il numero degli urti sulle pareti.

Nei liquidi le considerazioni sono analoghe: se nell' osmometro

abbiamo una soluzione dell'1 % di zucchero e all'esterno mettiamo acqua, di questa ne entrano N molecole nell'unità di tempo, ma non possono urcirne altrettante perchè trovano un incaglio nelle molecole di zucchero. Allora aumentando le molecole di acqua nell'interno, esse andranno a diminuirne il raggio delle suddette sfere molecolari dello stato gassoso delle soluzioni, e diminuendo per conseguenza anche il volume di queste, le molecole urteranno più sovente la parete del vaso, cioè eserciteranno una maggiore pressione. Questa aumenterà gradatamente sino a che avrà raggiunto un valore tale da potere spinger fuori dall'osmometro, e da un minor numero di fori, una quantità di molecole d'acqua eguale a quella che entra da un numero maggiore di fori, ma sotto minor pressione. — La quantità d'acqua che si trova in più nell'osmomotro è naturalmente piccolissima perchè è pure piccola la somma dei volumi delle sfere molecolari dello stato gassoso, e trattandosi di soluzioni molto diluite, quasi tutto lo spazio vien occupato dallo stesso liquido solvente.

È facile ora dedurre che se il numero delle molecole di zucchero nell'osmometro diviene doppio, le difficoltà di uscita per le molecole del solvente sono pure raddoppiate, e si dovrà raggiungere una pressione doppia acciò esca ed entri egual numero di molecole d'acqua nell'unità di tempo.

Analizzando il fenomeno, si vede che la pressione delle soluzioni, rinchiuse nell'osmometro, è esercitata dalle molecole di sostanza sciolta considerata allo stato gassoso, però è il liquido solvente che penetra nella cella osmotica, quello che provoca tale incremento di pressione, riducendo, come s'è detto più volte, il volume delle sfere molecolari dello stato gassoso delle soluzioni. È ovvio poi che la massa interna del solvente sopporta la medesima pressione esercitata dalla sostanza sciolta.

Studiata così la *natura* della pressione osmotica, risultano evidenti anche le *cause* che la producono. Infatti potremo dire in via generale che *è possibile ottenere una pressione osmotica ogni qualvolta è presente un congegno meccanico, nel quale entrano in giuoco delle particelle (molecole) di diversa grandezza (sostanza sciolta e solvente), dotate di movimento continuo. E più precisamente quando in un vaso poroso (osmometro) è contenuta una sostanza sciolta le di cui particelle non possono passare a traverso ai pori, ed un sol-*

vente che ha passaggio libero, e finalmente il tutto è circondato allo esterno dal solvente stesso, il quale penentrando nell'interno, PROVOCA *(non esercita!) la pressione osmotica.*

In vasi aperti impermeabili, questa pressione non esiste, nè può esistere, perchè mancano le cause che la producono; come un gas in vaso aperto non può produrre una pressione diversa dall' ordinaria atmosferica, e solo quando lo si chiude in un vaso e si produce una diminuzione del suo volume, comincia l'aumento di pressione. Dunque tutto quel congegno citato più sopra, è necessario ed indispensabile per ottenere la pressione osmotica; come è necessario che perchè si manifesti la gravità esista il corpo che la subisce ([1]).

Coli' ipotesi dell' Ostwald (l. c.), accettata anche dal Magnanini (l. c.), si dovrebbe invece ammettere che nei vasi aperti la pressione osmotica delle soluzioni, esiste sempre e non è manifesta solo perchè è sopraffatta da un' enorme pressione contraria, la " Binnendruck " (vedi sopra). — Per le considerazioni fatte precedentemente, ciò non mi sembra probabile. Infatti durante l' esperienza coli' osmometro, il solvente esterno è sottoposto alia " Binnendruck ", la quale, in seno al liquido, si trasmette omogeneamente in tutti i sensi, ed il solvente avendo passaggio libero a traverso l'osmometro, è probabile la trasmetta anche al liquido interno. D'altra parte nell'interno dell'osmometro del Pfeffer vi è sempre una piccola superficie di mercurio, e là esisterà pure una " Binnendruck " che si trasmette nell'interno dell'osmometro. Sembrami poi anche poco probabile che questa speciale pressione dovuta ad attrazioni molecolari (energia potenziale) possa impedire il manifestarsi di una pressione cinetica. — E così si dovrebbe cercare altrove, e non nella pressione osmotica ([2]) l' interpretazione del fatto che mescolando acqua ed alcool si ha una diminuzione di volume, la quale è così grande da non essere in proporzione colla pressione osmotica stessa e coll'elasticità dei liquidi, senza parlare dell'enorme " Binnendruck " che esiste anche dopo fatta la mescolanza.

Io credo che la nuova ipotesi sulla natura e la causa della

([1]) Ostwald, Lebrb. d. allg. Chem. 1893, vol. II, pag. 24.

([2]) Ostwald, Lehrb d. allg. Chem. 1891, vol. I, pag. 673.

pressione osmotica interpreti molto chiaramente tutti i fatti sperimentali sin qui raccolti ed anche quelli apparentemente contraddittori accennati dal Naccari (l. c.).

Finalmente tutte le leggi sulla pressione osmotica trovano ora la loro base più salda in fenomeni naturali, d'indole assai generale.

Milano. Laboratorio di Chimica organica della A. Scuola Sop. d'Agr. Febbraio 1895.

Sulla conduttività elettrica di alcuni composti in prossimità della temperatura critica;

nota di A. BARTOLI.

(*Giunta il 1 marzo 1895*).

I. — Nel 1886 pubblicai nel Nuovo Cimento di Pisa, T. XX, pag. 136 uno studio su questo argomento, allora completamente nuovo, ma che presenta ancora un certo interesse.

Le difficoltà di trovare dei tubi di vetro che restino abbastanza isolanti anche ad elevate temperature e quella ancor maggiore che essi non scoppino per la forte pressione interna, dovendo portare dei reofori di platino traversanti le pareti, rendono oltremodo difficili tali misure. Ho superato in gran parte queste difficoltà scegliendo una qualità di vetro poco fusibile e che anche a caldo si manteneva poco conduttore, ed elettrodi di platino estremamente sottili: non pertanto fui sempre obbligato a fare qualche correzione per la conduttività del vetro ad alta temperatura e non seppi evitare che molti dei tubi scoppiassero a caldo.

II. — I tubi di vetro poco fusibile avevano cinque millimetri di diametro all'interno (con le pareti spesse sette millimetri) erano alti circa 200 millimetri, a un quinto dell'altezza del tubo, a partire dal fondo, erano traversati da due elettrodi filiformi di platino sottilissimi e distanti fra loro un centimetro.

Nei tubi previamente ben lavati e ben disseccati veniva introdotto il liquido fino a conveniente altezza (acciocchè ne rimanesse un poco anche in prossimità del punto critico, tanto da sovrastare

agli elettrodi di platino) e dipoi sigillavo alla lampada l'estremità superiore.

Questi tubi si disponevano verticalmente ed in modo da essere completamente immersi in un bagno di petrolio bollente ad alta temperatura e quasi perfettamente coibente anche a caldo.

Il petrolio era contenuto entro un grande bicchiere di Germania, nel quale era immerso un agitatore e un termometro: il riscaldamento si faceva a bagno di grafite, e il bicchiere era protetto lateralmente dall' agitazione dell' aria da una canna di ferro da stufa, munito di due fenditure verticali, chiuse con lamina di mica.

Nel bagno a petrolio era pure un altro tubetto di vetro perfettamente uguale a quello descritto; questo era pure chiuso alla lampada ma racchiudeva soltanto aria secca e serviva per determinare quella piccola conduttività che il vetro acquista ad alte temperature, conduttività di cui era necessario tener conto, perchè essa, a temperature elevate, si mostrava talvolta più grande di quella dei liquidi semiconduttori od isolanti.

La correzione per la conduttività del petrolio era sempre piccolissima, anche ad elevate temperature, ed anche di questa veniva tenuto il debito conto.

I metodi per la misura della conduttività erano quelli stessi da me indicati nelle mie memorie sulla conducibilità dei composti del carbonio, pubblicati nei Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, nella Gazzetta chimica e nel Nuovo Cimento negli anni 1884, 85, 86.

Nel 1886 io aveva sperimentato sul benzolo puro C_6H_6 (punto di fusione $+ 6^0$ e di ebullizione $+ 80^0,2$) ottenuto dall'acido benzoico: Trovai che questo composto si comportava come isolante tanto allo stato liquido (al disotto del punto critico) quanto allo stato gassoso (a temperatura cioè superiore al punto critico).

L'alcool metilico CH_4O ottenuto dalla decomposizione (per mezzo delia potassa) dell' ossalato metilico, presentava allo stato liquido una certa conduttività, la quale spariva col convertirsi del liquido in gaz, alla temperatura critica: col raffreddamento, esso ritornando liquido, riacquistava la perduta conduttività.

In questi giorni, possedendo mezzi sufficienti per ritornare su quelle esperienze, le ho ripetute e collo stesso esito sull'alcool metilico ed ho voluto confermare il resultato, che cioè, al disopra del punto critico, i composti non posseggono più alcuna conduttività, scegliendo l'anidride solforosa SO_2.

Questo composto allo stato liquido gode di una certa conduttività, al pari di tutte le altre anidridi da me studiate, ed ha il vantaggio di possedere un punto critico poco elevato (+ 157°).

Questo composto veniva preparato per la reazione dell'acido solforico sul mercurio poscia fatto gorgogliare per acido solforico concentrato e veniva liquefatto col miscuglio frigorifero di neve e sal comune: l'apparecchio in vetro era tutto quanto di un sol pezzo evitando affatto le giunture con gomma o con sughero: appena riempito sufficientemente il tubo esso veniva chiuso alla lampada.

L'anidride solforosa mantenne sempre una conduttività nettamente distinta finchè rimase allo stato liquido: al disopra del punto critico, trasformandosi in gasse, perdette ogni traccia di conduttività.

Queste esperienze che furono ripetute più volte, confermano pienamente il resultato che io avevo pel primo ottenuto nel 1886 sperimentando sull'alcool metilico.

Pavia. Istituto Fisico della R. Università. 1895.

Sulla ricerca dell'acido salicilico dei vini;

di MATTEO SPICA.

(*Giunta il 12 marzo 1895*).

L'abuso che si fece dell'acido salicilico come antisettico per conservare le vivande, per arrestare la fermentaziono dei mosti e renderli dolci, per correggere i vini pungenti e prevenire l'inacidimento di quelli poco governati ha spinto i Consigli Sanitari di quasi tutte le Nazioni a proscrivere questa sostanza e restringerne la sua applicazione alla sola terapia.

Queste misure hanno ristretto di molto l'uso dell'acido salicilico, pure non manca di tanto in tanto riscontrare dei vini salicilati e spesso l'analista è chiamato a ricercarne le tracce.

I metodi di ricerca adoperati si basano tutti sulla nota colorazione violacea che un soluto salicilico (ed anco fenolico) dà con

soluzione di cloruro ferrico. Questa reazione, se si adopera soluzione pura di acido salicilico e soluzione diluita di cloruro ferrico, è sensibile fino a $\frac{1}{350000}$ per come ebbi cura di controllare, dunque la differenza fra i metodi usati dai diversi esperimentatori consiste solamente nel processo d'estrazione dell'acido salicilico, processo al quale si deve attribuire una certa importanza considerando che alle volte la ricerca si deve fare in liquidi complessi e contenenti delle sostanze che trasportate dai solventi mascherano la reazione violacea, caratteristica.

Dammer consiglia agitare il liquido sospetto con etere e trattare questo con soluzione di cloruro ferrico.

Krause preferisce distillare il liquido acido e saggiare con la soluzione ferrica il distillato e Watter ammette che così agendo si possa riscontrare l'acido salicilico in un liquido ove con la sola estrazione eterea non si è riscontrato.

Schnijders con la sola estrazione eterea della birra arriva a scoprirvi 4 mgr. di acido salicilico per litro.

Questi metodi se danno discreti risultati per la ricerca dell'acido salicilico nella birra, non sono soddisfacenti trattandosi dei vini.

Il vino se trattato con etere cede al solvente oltre all'acido salicilico, nel caso che vi fosse contenuto, anco dell'acido tartarico e dell'acido enotannico, sostanze che a dirittura mascherano, a secondo della quantità dell'acido salicilico asportato, la colorazione violacea.

Weigert ad ovviare in qualche modo l'inconveniente prodotto dalla presenza degli acidi tartarico ed enotannico, propose fare l'estrazione dell'acido salicilico a mezzo del solfuro di carbonio o del cloroformio; e questo metodo è stato anco proposto nel 9° Congresso dei Direttori delle Stazioni Agrarie e dei Laboratori di Chimica Agraria del Regno ed emanato dal Ministero di Agricoltura con le norme dei metodi d'analisi da seguire nelle Stazioni Agrarie.

Portele nel ricercare l'acido salicilico nel vino per evitare la presenza dell'acido enotannico nell'estratto etereo, precipita il vino con gelatina e porta a consistenza siropposa il filtrato che indi estrae con etere.

Girard estrae l'acido salicilico dal vino per ripetuti trattamenti

con etere acidificato, lava quindi con acqua l'etere estratto e lo porta a secco a 100°, fa digerire il residuo lasciato dall'etere per ventiquattro ore con benzina e nel soluto benzinico ricerca e dosa l'acido salicilico.

Rŏse segue l'estrazione con una miscela di etere solforico ed etere di petrolio, evapora e nel residuo che con l'evaporazione degli eteri resta arriva a riscontrare anco 2 mgr. (?) di acido salicilico per mille grammi di vino.

Dei metodi d'analisi su menzionati e di altri consimili, dei quali per brevità non faccio cenno, sono a dirittura da escludersi, nel caso che si tratti di vino, quelli nei quali si ricorre alla semplice estrazione eterea con la quale si asporta dal vino oltre all'acido salicilico anco il tartarico, enotannico, acetico e racemico e comunemente si sa che questi acidi intralciano la ricerca.

I metodi seguendo i quali si ricorre alla estrazione cloroformica o col solfuro di carbonio, oltre all'inconveniente di non potere bene agitare i liquidi senza che avvenga l'emulsione di essi, inconveniente che costringe a ricavare solo una parte dell'acido salicilico dal saggio, tenendo anco in considerazione il potere solvente relativamente piccolo del cloroformio e del solfuro verso l'acido salicilico; non evitano l'asportazione degli acidi tartarico, enotannico ed acetico come fino a certo punto si è ammesso. Per ciò dimostrare mi accinsi a fare delle esperienze tendenti 1° a trovare la solubilità dei sumentovati acidi nel cloroformio e nel solfuro di carbonio; 2° a vedere fino a quanto la loro presenza avesse potuto nuocere alla manifestazione della tinta violacea; 3° trovare le perdite che si hanno di acido salicilico per l'incompleta asportazione dalle sostanze che lo contengono e nell'evaporazione delle soluzioni in cloroformio, etere e solfuro di carbonio.

Per vedere la quantità di acido tartarico, enotannico e acetico che può asportare dal vino il cloroformio o il solfuro di carbonio mi son servito di soluzioni acquose, e alcoolizzate al 14 %, di questi tre acidi e contenenti: quella di acido tartarico gr. 6 di acido per mille, quella di tannino gr. 1,5 ‰ e quella acetica gr. 1 ‰.

Nei saggi adoperai cc. 50 di queste soluzioni facendo una sola estrazione con 30 cc. di cloroformio o solfuro di carbonio. Separati

cc. 15 del solvente ed evaporatili lentamente in bicchierini a b. m., nel residuo si dosò con soda ventinormale l'acidità che fu calcolata rispettivamente in acido tartarico e tannico a secondo la provenienza dell'estratto. Per la determinazione dell'acido acetico si agì direttamente senza evaporare il solvente.

Nella tavola I espongo i risultati avuti che sono riportati a cento di solvente. Nella tavola II sono riportati i risultati indicanti la influenza esercitata dagli acidi sumenzionati sulle soluzioni saliciliche. In queste esperienze mi son servito di una soluzione all'I $^{0}/_{0}$ di acido salicilico nel cloroformio o nel solfuro di carbonio, delle soluzioni degli altri acidi nei rapporti sumenzionati e di una soluzione di cloruro ferrico al $^{1}/_{2}$ per mille. In tre serie di tubi d'assaggio versai volumi noti di soluzione salicilica, acqua in rapporto ai volumi delle soluzioni saliciliche e soluzione ferrica anco essa in rapporto diretto alla quantità di acido salicilico contenuta nelle soluzioni. Nella prima serie di tubi fu aggiunta a mezzo di buretta graduata in decimi la soluzione di acido tartarico fino a tanto che dopo agitazione il colore violaceo scompariva. Nella seconda serie di tubi si aggiunse allo stesso modo la soluzione tannica. Nella terza la soluzione acetica.

Nella tavola III riporto i risultati ottenuti evaporando a b. m. soluzioni titolate di acido salicilico nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nell'etere; in essa si scorge come viene ridotta la quantità di acido salicilico estratta.

Nella tavola IV riporto la quantità di acido salicilico che viene asportata dalle soluzioni idroalcooliche a mezzo del cloroformio, del solfuro di carbonio e dell'etere solforico. Per compilare questa tavola mi sono servito di una soluzione idroalcoolica di acido salicilico all'I $^{0}/_{00}$ e facendo una sola estrazione con egual volume di solfcloroformio, uro di carbonio ed etere solforico.

TAVOLA I.

Solvente		Acido tartarico al 6 ‰	Acido tannico all'1,5 ‰	Acido acetico all'1 ‰
		Solubilità in 100 p. di solv. alla tem. di 15°		
Cloroformio	1	0,082	0,0090	0.070
	2	0,080	0,0095	0,075
	3	0,081	0,0089	0,071
Solfuro di carbonio	1	0,018	0,0065	0,059
	2	0,021	0,0065	0,062
	3	0,022	0,0063	0,(60
Solubilità media nel cloroformio.		0,081	0,0091	0,072
Solfuro di carbonio.		0,0203	0,00643	0,0603

TAVOLA II.

Acidi adoperati	Tubo N. i, contenente gr. 0,01 di ac. salicilico	Tubo N. 2, contenente gr. 0,02 di ac. salicilico	Tubo N. 3, contenente gr. 0,03 di ac. salicilico	Osservazioni
Ac. tartarico	cc. 4=mg. 24	cc. 7,75= mg. 46,5	:c. 12,1= mgr. 73,5	Scompare il colore violaceo.
Ac. tannico	cc. 20=cgr. 3	cc. 40=cgr. 6	cc. 60=cgr. 9	La colorazione passa dal violaceo al bleu e bleu oscuro
Ac. acetico	cc. 20=cgr. 2	cc. 40=cgr. 4	ce. 60=cgr. 6	La colorazione persiste e si fa rossastra.

TAVOLA III.

Soluzione in	cc. $^1/_2$ di soluzione contenente gr. 0,005 di ac. salicilico	cc. 1 di sol. contenente gr. 0,01 di ac. salicilico	cc. 2 di sol. contenenti gr. 0,02 di ac. salicilico	cc. 5 di sol. contenenti gr. 0,05 di ac. salicilico
Cloroformio	0,003	0,009	0,017	0,048
Etere	0,0029	0,009	0,018	0,048
Solfuro di carbonio	0,0025	0,008	0,015	0,042
Media	0,0028	0,0086	0,0166	0,046

TAVOLA IV.

	Soluzione idroalcoolica di ac. salicilico all'1 $^0/_{00}$			
Solvente adoperato a parità di volume	cc. 5=mg. 5	cc. 10=mg. 10	cc. 15=mg. 15	cc. 20=mg. 20
Cloroformio	gr. 0,002	gr. 0,005	gr. 0,009	gr. 0,012
Etere	gr. 0,003	gr. 0,007	gr. 0,011	gr. 0,015
Solfuro di carbonio	gr. 0,0025	gr. 0,006	gr. 0,009	gr. 0,013

Da uno sguardo rivolto alle cifre delle quattro tavole si rileva come nei casi in cui la quantità di acido salicilico presente è piccola, i metodi ove si ricorre all'estrazione con cloroformio, solfuro di carbonio o etere riescono a dirittura impossibili sia per la quantità di acido salicilico che si asporta la quale in generale viene ad essere poco più della metà di quella realmente esistente; sia per l'influenza che vi esercita l'acido tartarico. Difatti bastano gr. 0,024 di acido tartarico, quanto cioè ne possono essere asportati dal vino con 30 cc. di cloroformio, per mascherare la colorazione violacea che si produce nel mescolare una soluzione contenente gr. 0,01 di acido

salicilico con una di cloruro ferrico. Del resto quest' azione decolorante la esercitano tutti gli acidi che possono spostare il salicilico dai suoi composti, ragion per cui alle volte un estratto etereo o cloroformico contenente acido salicilico non ben filtrato e proveniente da liquidi acidificati con acidi minerali non dà la colorazione violacea se trattata con cloruro ferrico.

Il metodo quindi al quale si dovrebbe dare fin qui la preferenza nella ricerca dell'acido salicilico nei vini, sarebbe quello di Girard e meglio ancora, per la brevità delle operazioni, a quello di Röse e a tale metodo mi sono sempre attenuto nelle ricerche che pel passato ho dovuto fare ed anzi, essendo che con la miscela dei due eteri si ha un po' l'emulsionamento della massa, ho trovato più conveniente per economia di tempo fare prima l'estrazione del vino sospetto con etere solforico, evaporare lentamente a b. m. l'etere e riprendere il residuo con etere di petrolio. L'etere di petrolio asporta l'acido salicilico e non l'acido tartarico e la reazione è stata trovata da me sensibile al $\frac{1}{90000}$ cioè: un grammo di acido salicilico computate tutte le perdite che subisce dalla incompleta estrazione e da quella prodotta nell'evaporazione del solvente, può constatarsi in litri 90 di vino, cioè gr. 0,01 di acido salicilico in cc. 900 e non arrivo a persuadermi come alcuni esperimentatori abbiano potuto riscontrare con la sola estrazione fatta in cc. 50 o 100 di vino, fino a gr. 0,002 di acido salicilico in un litro di vino, quando si pensa che la reazione colorata, agendo su soluzione di acido salicilico puro, può fare scoprire al massimo gr. 0,00286 di acido per mille.

Non di rado però, appunto per la piccolissima quantità di acido salicilico contenuto nel saggio si ha con il metodo di Röse la colorazione appena rosea, rosso mattone e magari bianco sporco e mai violacea. Con questa colorazione evidentemente deve considerarsi dubia la presenza dell'acido salicilico e per esserne sicuri bisogna ricorrere alla concentrazione di un litro e più di vino previo alcalinizzamento e fare la ricerca nell'estratto.

Tutte le volte che nelle mie analisi ottenevo la colorazione dubbia mi assicuravo della presenza dell'acido salicilico a questo modo. Per ovviare a questo inconveniente, alle volte dovuto alla insufficienza della sensibilità colorimetrica e potere in modo sicuro rispondere

prontamente se in un vino evvi o pur no acido salicilico, anco in quantità molto piccole, e trascurare per economia di tempo le minuziose precauzioni da prendere per evitare la presenza degli altri acidi nel soluto, cercai trovare altra reazione più sensibile e più sicura di quella fin'ora usata.

Pensai che sarebbe stato agevole trasformare l'acido salicilico in trinitrofenolo e vedere se la reazione colorata data da questo composto riescisse più sensibile e sicura di quella fornita direttamente dall' acido salicilico. Le esperienze a questo scopo da me istituite diedero risultati soddisfacentissimi.

Per applicare il metodo di ricerca al vino volli provare :

1° Se le sostanze asportate con etere diverse dell' acido salicilico potevano fornire acido picrico.

2° Vedere nel caso negativo se la presenza della saccarina poteva nuocere, e cioè : se essa si poteva trasformare per scaldamento con acido nitrico in acido salicilico e di conseguenza in trinitrofenolo.

3° Vedere la sensibilità della reazione adoperando a tale uopo la colorazione che si sarebbe ottenuta della lana in bagno alcalino.

Quantunque fossi sicuro che alcune sostanze quali l' acido tartarico, acetico ecc. non potessero trasformarsi in acido picrico per l'azione dell'acido nitrico, pur non di meno ne ho fatto gli assaggi trattando con acido nitrico le varie materie estrattive ottenute da vini, nei quali avevo constatato l' assenza dell' acido salicilico, ed ebbi risultati negativi.

Esperienze consimili furono fatte sulla saccarina sia tentando di nitrare questa sostanza direttamente con acido nitrico, sia estraendola a mezzo dell' etere dai vini appositameute saccarinati. Agii come dissi sopra sull' estratto etereo e mai ottenni la formazione dell'acido picrico.

L' ultima serie di esperienze fu fatta per vedere la sensibilità della reazione che ho proposto. Mi servì della soluzione acquosa di acido salicilico all'1 $^0/_{00}$ e dei vini che nei saggi sopradescritti avevo trovati esenti di acido salicilico.

Un litro di vino bianco dolce contenente il 7 $^0/_{00}$ di acido tartarico, l' 1,50 di acido tannico e il 0,50 di acido acetico fu addizionato di 1 cc. di soluzione salicilica corrispondente a gr. 0,001 di acido salicilico. Centimetri cubici dieci di questo vino contenenti

quindi gr. 0,00001 di acido salicilico, furono addizionati e agitati con un egual volume di etere solforico in tubo di assaggio e dopo riposo si decantò una metà dell'etere in altro tubo. Ammesso che l'etere avesse asportato tutto l'acido salicilico contenuto nel saggio ne doveva contenere gr. 0,000005.

Trascurai la filtrazione dell'etere, perchè poco importa se qualche gocciolina di liquido acquoso viene trasportato. Evaporato rapidamente l'etere a b. m. al tenue residuo acquoso aggiunsi una goccia di acido nitrico concentrato, scaldai alla lampada avendo cura però di non spingere troppo lo scaldamento e aggiunsi due o tre gocce di ammoniaca in modo di avere una soluzione alcalina che assunse una bella colorazione giallo-oro dovuta al picrato di ammonio presente. Diluì con un centrimetro cubico di acqua, immersi nel liquido un filo di lana bianca, previamente digrassata con soluzione di potassa e poi con etere, e scaldai.

Tirata fuori la lana venne lavata con acqua distillata e accuratamente asciuttata con carta bibula. La lana con questo trattamento rimase tinta in giallo canerino. Come si vede, a questo modo, si giunse a scoprire gr. 0,001 di acido salicilico per mille di vino raggiungendo una sensibilità dell' $\frac{1}{1000000}$.

Dieci centimetri cubici del vino salicilato come ora ho detto contenenti quindi gr. 0,00001 di acido salicilico, furono posti in palloncino di cc. 50 e portai il liquido fino al segno addizionando vino non salicilato. Centimetri cubici 25 di questo vino, contenenti perciò gr. 0,000005 di acido salicilico furono agitati con etere il quale fu separato ed evaporato, il residuo trattato come sopra, e si ottenne la lana lievemente colorata in giallo paglia in modo che messa accanto ad un filo di lana che subì lo stesso trattamento, ma con vino non salicilato, si distingueva benissimo la sua tinta gialla.

Come si vede, questo saggio venne fatto su un vino contenente gr. 0,0002 di acido salicilico per mille di vino, ossia si raggiunse una sensibilità dell' $\frac{1}{5000000}$.

A questo punto ho sospeso le mie ricerche sicuro che la sensibilità potrebbe essere ancor maggiore se si volesse estrarre per intero l' acido salicilico contenuto nel vino in seguito a ripetuti trattamenti con etere.

La grande sensibilità di questa reazione accoppiata al vantaggio di potere trascurare l' eliminazione dell' acido tartarico principalmente, accoppiata all'uso che nel processo si fa dell'etere il quale oltre a non emulsionarsi col vino ha un potere solvente verso l'acido salicilico superiore di quello che hanno verso lo stesso acido il cloroformio e il solfuro di carbonio, la rende indiscutibilmente superiore ai metodi fin'ora usati.

Questo metodo ha inoltre il vantaggio sull' altro che può facilmente permettere di fare una scala cromatica di confronto percentuale duratura e perciò basta fissare sulla lana i colori che forniscono quantità note di acido salicilico che nel modo anzidetto si trasformano in acido picrico

Palermo. R. Stazione Chimico Agraria.

Ricerche sulle grafiti italiane;

di FAUSTO SESTINI.

(*Giunta il 18 marzo 1895*).

Lo studio della materia grafitica recentemente (1894) trovata in quantità molto considerevole negli schisti paleozoici del monte Pisano, avendomi condotto a riconoscere che non era vera grafite, ma *grafitite*, mi detti cura di ricercare se anche in Italia si avessero grafiti vere e proprie. A tal' uopo mi rivolsi a varii musei mineralogici della penisola, e ben presto potei raccogliere campioni sufficienti per fare l'assaggio comparativo che ora brevemente descrivo.

Per cortese condiscendenza del prof. A. D'Achiardi potei dal R. Museo di Pisa avere campioni di Calabria e di Santa Fiora (monte Amiata). Il chiarissimo prof. L. Bombicci mi favorì un bel campioncino del monte Rosa : il prof. Angiolo Funaro mise a mia disposizione un bel saggio proveniente da Premolle presso Pinerolo.

A tutti questi esimi Signori rendo grazie sincere della cortesia con cui risposero alla mia domanda: tanto più volentieri in quanto che tre di questi campioni presentarono ben distinta la reazione

del Luzi, e sono, per conseguenza, tutti e tre grafiti vere e proprie.

Invece il campione proveniente da Santa Fiora (monte Amiata) trovato nel R. Museo mineralogico di Pisa, come altro da me raccolto presso le sorgenti Arbure nello stesso monte Amiata, circa 220 metri al di sopra di *Castel del Piano*, non presentarono affatto con l'acido nitrico (D=1,52—1,54) la reazione delle grafiti; e sono da riunirsi in uno stesso gruppo con le due grafititi del monte Pisano da me precedentemente studiate, e con quella di Levignani [1] esaminata dal prefato signor W. Luzi.

Per valutare in ogni campione la materia carboniosa ho dapprima fatto ricorso alla scomposizione dei silicati mercè l' acido fluoridrico operando sopra circa mezzo grammo di materia triturata, bagnata con acido solforico ed esposta per dodici giorni continui all'acido fluoridrico vaporoso in apparecchio di piombo, opportunamente scaldato; — nello stesso tempo sopra altra porzione ho determinato il residuo terroso bruciando la sostanza carboniosa in recipiente di platino nelle prime ore a contatto dell'aria, completando in ultimo la combustione in atmosfera di ossigeno e restituendo anidride carbonica ai carbonati terrosi col carbonato ammonico.

Un primo confronto con i due campioni di Santa Fiora e del monte Pisano mi ha condotto ai resultati seguenti:

	Grafitite	
	par combustione	con HF vaporoso
Camp. di Santa Fiora	15,04 %	16,46 %
„ II del monte Pisano . .	20,34 %	24,32 %

Abbenchè l' acido fluoridrico avesse agito sopra la materia per dodici giorni, pure non era riuscito a scomporre tutti i silicati; ed infatti la sostanza grafitosa lavata accuratamente con acido cloridrico, lasciava ancora un certo residuo terroso quando si sottoponeva alla combustione.

Per sollecitare il lavoro in luogo dell'acido fluoridrico ricorsi al fluoruro di ammonio (5 volte il peso della materia grafitosa) unito con conveniente dose di H^2SO^4, ossia ricorsi all' acido fluoridrico

[1] Vedaci: Berichte v. D. C. G. B. 25, 217. W. Luzi.

allo stato nascente, usando le norme indicate nei trattati di Chimica analitica; ed in tre giorni riuscii ad avere isolata la materia carboniosa dalla silice e dalle sostanze minerali; difatti raccolta, ben lavata e seccata non lasciò più alcun residuo dopo la combustione.

	Grafitite	
	per combustione	con HF allo stato nascente
Camp. II del monte Pisano	20,34 %	19,07 %
" delle S.ti Arbure (m. Amiata)	21,96 %	22,10 %

Acquistato con queste esperienze il convincimento che per mezzo della combustione si ottenevano cifre concordanti con quelle che dà l'acido fluoridrico allo stato nascente, completai l'assaggio comparativo con la combustione nel modo sopra indicato.

Grafiti d' Italia.

Vere grafiti	Acqua svaporata a 105° C. %	Materia carboniosa bruciata (per differenza)	Residuo terroso
Campione del Pizzo Bianco (monte Rosa) (diffusa in una quarzite) .	0,87	57,10	42,03
Campione di Calabria (senza indicazione di località)	.0,67	80,03	19,30
Campione di Premolle (pres. Pinerolo)	0,64	79,20	20,16
Campione I. del monte Pisano (Lucca) (escavato nello schisto di Santa Maria del Giudice)	5,41	51,36	43,23
Campione II. (preso dall'affioramento naturale (Ibidem)	1,96	20,34	77,70
Campione I. del monte Amiata (S. Fiora) (nella trachite)	0,54	15,04	84,42
Campiore II. del m. Amiata sorg. Arbure (sopra Castel del Piano) .	1,25	21,96	76,79

Come apparisce dalle cifre qui riportate le grafiti italiane che ho potuto esaminare non contengono mai più di 0,87 di acqua, nè meno di 57,1 % di materia carboniosa.

Le grafititi possono invece contenere oltre 1 $^0/_0$ di acqua, ma non giungono ad avere più di 51,36 $^0/_0$ di materia carboniosa.

In conclusione le grafititi oltre essere formate da materia carboniosa che non ha alcune delle caratteristiche reazioni delle vere grafiti, sono commiste con una notevole quantità di materia minerale difficile a scomporsi anche con l'acido fluoridrico, e che può variare da 43,23 sino a 84,42 $^0/_0$.

La grafitite isolata dagli schisti del monte Pisano e dalla trachite del monte Amiata con l'acido fluoridrico (acido solforico e fluoruro ammonico) ha i caratteri fisici di una buona grafite, e manca affatto della reazione di Luzi. È sostanza che converrebbe studiare accuratamente per stabilire se presenta altre sostanziali differenze dalla vera grafite.

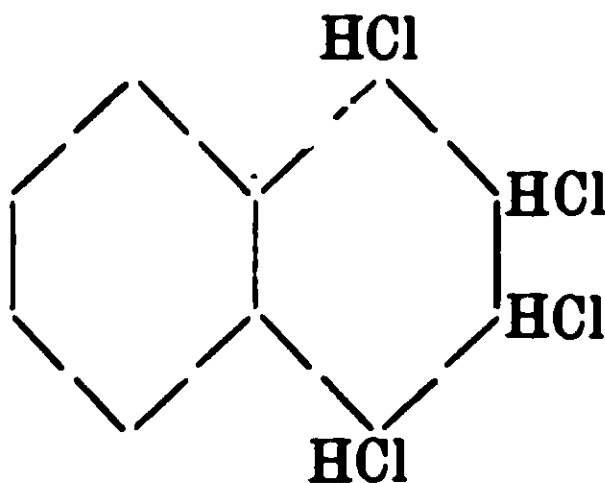
Pisa, gennaio 1895.

Ossidazione della tetra-cloro-naftalina;

nota di DEMETRIO HELBIG.

(*Giunta il 20 marzo 1895*).

Gli splendidi risultati ottenuti da Bamberger sulla ossidazione dei tetra-idro-derivati aliciclici ed aromatici della naftalina mi suggerirono l'idea di studiare l'azione dei diversi ossidanti sulla tetra-cloro-naftalina

```
                  HCl
      /\        /\
    /    \    /    \
  /        \/        \HCl
 |         |          |
 |         |          |HCl
  \        /\        /
    \    /    \    /
      \/        \/
                HCl
```

Essendo in questo corpo il cloro da considerarsi addizionato come l'idrogeno nei suddetti tetra-idro-derivati, ho intrapreso le mie ricerche colla speranza di potere stabilire qualche parallelismo tra il comportamento di questo composto con quello della tetra-idro-naftalina suddetta.

La tetra-cloro-naftalina fu preparata col metodo di Fischer [1], trattando la naftalina con clorato potassico ed acido cloridrico: il prodotto grezzo fu stemprato lungamente in acqua corrente, spremuto in un torchietto, e lavato alla pompa con ligroina; quindi si cristallizzò dal benzolo, si lavò con cloroformio, e si ricristallizzò da quest'ultimo solvente, disturbando la formazione dei cristalli. Ottenni così la tetra-cloro-naftalina sotto forma di polvere cristallina bianchissima, fondente a 182^0, come lo dicono Faust e Saame [2].

Per convincermi della identità della sostanza eseguii la determinazione del cloro, che mi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2778 di sostanza diedero gr. 0,5862 di AgCl.

II. gr. 0,2861 di sostanza diedero gr. 0,6029 di AgCl.

	calcolato per $C_{10}H_8Cl_4$	trovato	
		I.	II.
Cl $^0/_0$	52,59	52,19	52,11

Le mie ricerche si portarono sull' azione di tre ossidanti : l'acido nitrico, l'acido cromico, ed il permanganato di potassio.

Ossidazione con acido nitrico.

Gr. 100 di tetra-cloro-naftalina, seccata all' aria, furono introdotti in un pallone da un litro con 600 cc. di acido nitrico (d=1,45) e si scaldò su b. m.

Trascorsi pochi minuti di riscaldamento incominciò una reazione energica con abbondante sviluppo di vapori nitrosi, ed il liquido si riscaldò fortemente. Dopo circa 45 minuti la cloro-naftalina era completamente disciolta. A questo punto si sospese il riscaldamento.

Col raffreddamento dal liquido si separò una sostanza gialla, cristallina, che si raccolse su lana di vetro e si lavò con acqua calda sino a che il filtrato non aveva più reazione acida. Si essiccò a 100^0, e si cristallizzò reiterate volte dall'alcool bollente.

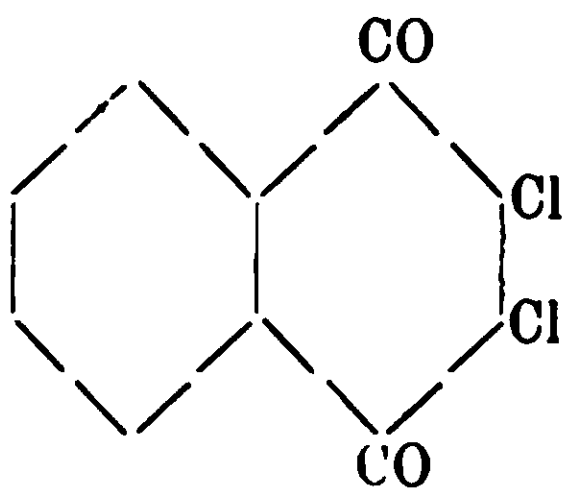
Così ottenuto, il prodotto di ossidazione si presenta sotto forma di aghi giallo-oro, setacei. Fonde costantemente a 196^0. È solu-

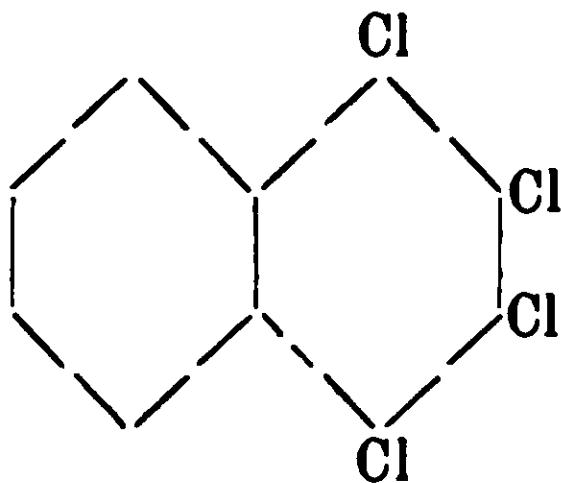
(1) Ber. **11**, 735.

(2) Lieb. Ann. **160**, 66.

bilissimo tanto a freddo, quanto a caldo nel benzolo e nel cloroformio; molto solubile nell' alcool bollente, poco in quello freddo; abbastanza nell'etere, nell'acido acetico e nell'acetato d'etile; finalmente negli alcali, i quali si colorano intensamente in rosso.

Questo prodotto di ossidazione fu identificato per l' α-dicloronaftochinone

CO
Cl
Cl
CO

ottenuto da Graebe [1], trattando il giallo Martius (sale sodico o calcico del dinitro-α-naftol) con clorato potassico ed acido cloridrico, ed anche da Claus e Mielcke [2], ossidando con acido nitrico la tetra-cloro-naftalina *di sostituzione*

Cl
Cl
Cl
Cl

fusibile a 140°.

Vi è una differenza nel punto di fusione: Graebe trovò 189°, mentrechè la sostanza da me ottenuta, proveniente da diverse preparazioni, fonde costantemente a 196°.

L'analisi elementare diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2874 di sostanza diedero gr. 0,5588 di CO^2 e gr. 0,0589 di H^2O.

II. gr. 0,3916 di sostanza diedero gr. 0,7583 di CO^2 e gr. 0,0691 di H^2O.

(1) Lieb. Ann. **149**, 14.

(2) Ber. **19**, 1184.

	calcolato per $C_{10}H_4Cl_2O_2$	trovato I.	trovato II.
C %	52,86	53,02	52,80
H %	1,76	2,27	1,96

Il cloro fu determinato col metodo di Volhard:

Gr. 0,3826 di sostanza corrisposero a cc. 38,5 di $AgNO^3 \frac{N}{10}$.

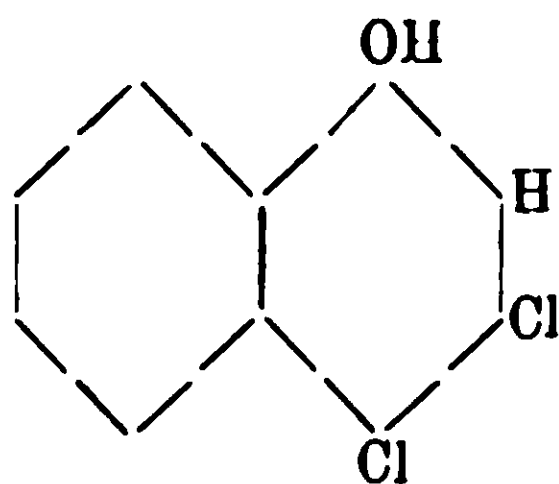
	calcolato	trovato
Cl %	31,27	31,09

Ossidazione con acido cromico.

Gr. 10 di tetra-cloro-naftalina furono sciolti in 200 cc. di acido acetico al 95 %: al liquido mantenuto sui 90° si aggiunse a poco per volta una soluzione di 80 gr. di anidride cromica in 200 ce. di acido acetico leggermente diluito. Dopo 8 ore di riscaldamento si distillò nel vuoto l'acido acetico sino a piccolo residuo, il quale si versò in acqua fredda. Precipitò una sostanza bianca, che, ben lavata alla pompa, fu trattata a caldo e ripetutamente con potassa diluita: restò un residuo, il quale disciolto nell'alcool bollente lasciò depositare col raffreddamento dei cristalli bianchi, identificati per tetra-cloro-naftalina inalterata.

La soluzione alcalina sottoposta ad una corrente di anidride carbonica diede luogo ad un precipitato bianco, voluminoso, che raccolto su filtro e lavato con acqua fu ridisciolto nella barite, e da questa riprecipitato con acido cloridrico diluito. Cristallizzata finalmente dall'alcool acquoso, la sostanza si presentò sotto forma di aghi bianchi: fuse a 106-107°, colorandosi in verdastro.

Questo prodotto di ossidazione è il dicloro-α-naftol (134)

OH
H
Cl
Cl

già ottenuto da Clève (1) facendo agire il cloro sull'α-naftol in soluzione acetica, e da Zincke (2) per riduzione della tricloro-α-cheto-naftalina e della tetracloro-α-cheto-naftalina.

L'analisi elementare diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2704 di sostanza diedero gr. 0,5587 di CO^2 e gr. 0,0780 di H^2O.

II. gr. 0,2974 di sostanza diedero gr. 0,6166 di CO^2 e gr. 0,0835 di H^2O.

	calcolato per $C_{10}H_6Cl_2O$	trovato	
		I.	II.
C %	56,33	56,35	56,54
H %	2,81	3,20	3,11

La determinazione di cloro, eseguita col metodo di Carius, diede i numeri seguenti :

Gr. 0,2373 di sostanza diedero gr. 0,3184 di AgCl.

	calcolato per $C_{10}H_6Cl_2O$	trovato
Cl %	33,33	33,62

Per viemmeglio identificare la sostanza, ne feci l'acetilderivato, facendola bollire con cloruro d'acetile. Il derivato fuse a 73-74°, come indica Zincke (loc. cit.), e diede all'analisi i numeri seguenti:

Gr. 0,3040 di sostanza diedero gr. 0,6298 di CO^2 e gr. 0,0920 di H^2O.

	calcolato pee $C_{12}H_8O_2Cl_2$	trovato
C %	56,47	56,50
H %	3,13	3,36

Inoltre :

Gr. 0,2890 di sostanza corrisposero a cc. 23,0 di $AgNO^3$ $\frac{N}{10}$.

	calcolato	trovato
Cl %	27,87	28,02

(1) Ber. 1888, 891.

(2) Ber. 1888, 1030.

Le soluzioni alcaline specie quella ammoniacale, del naftolo, a contatto dell'aria per 24 ore, danno luogo alla formazione di una sostanza polverosa, d'un bell'azzurro, avente riflessi metallici quando è secca, solubile nel benzolo, nel cloroformio, e nell'acetato d'etile, insolubile nell' alcool, il quale la riprecipita dalle soluzioni nei primi tre solventi. Mi riserbo di studiare questa sostanza.

L' ossidazione della tetra-cloro-naftalina con permanganato potassico sinora non mi ha dato risultati soddisfacenti.

In una prossima pubblicazione sporo di comunicare i risultati di ricerche eseguite cogli altri ossidanti.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Azione del cloroformio e della potassa sulle diammine. Nuova sintesi della benzo-gliossalina;

nota di G. GRASSI-CRISTALDI e G. LAMBARDI.

(*Giunta il 20 marzo 1895*).

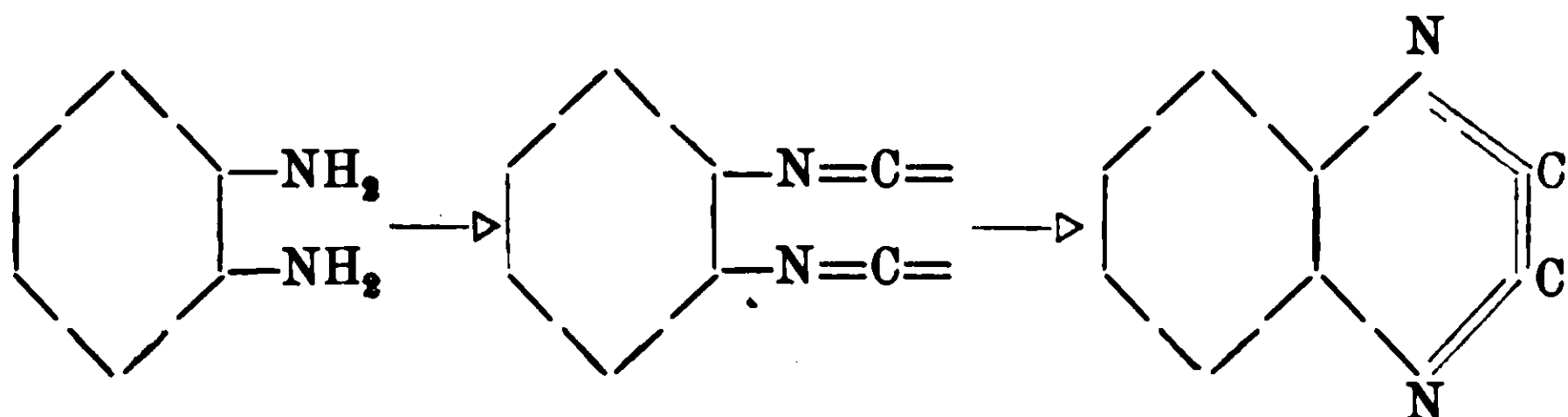
Finora l' azione del cloroformio e della potassa alcoolica sulle ammine alifatiche ed aromatiche (reazione di Hofmann) fu applicata solo sulle monoammine; alle poliammine fu estesa come diagnosi per la presenza degli ammidogeni, ma nulla si fece per indagare se tutti o solo parzialmente si trasformano in aggruppamenti isonitrilici.

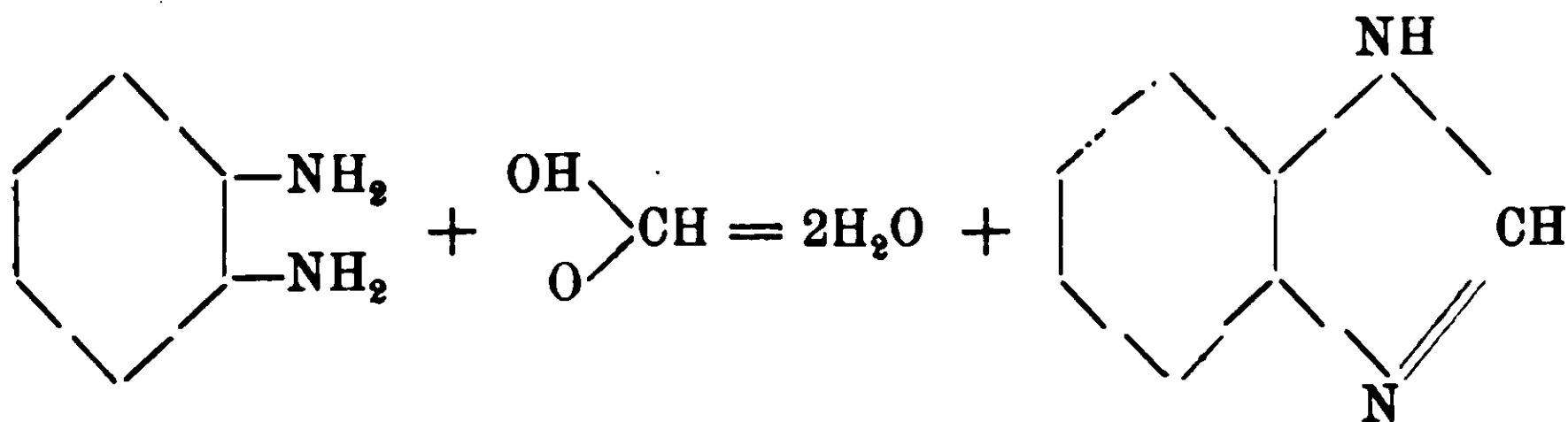
Hofmann applicò la sua reazione a una diammina, ma non potè studiare il prodotto formatosi per deficienza di materia prima. Noi abbiamo estesa per ora la detta reazione alle orto, para e meta-fenilendiammine, riserbandoci di pubblicare i risultati che otterremo dalle altre poliammine aromatiche ed alifatiche.

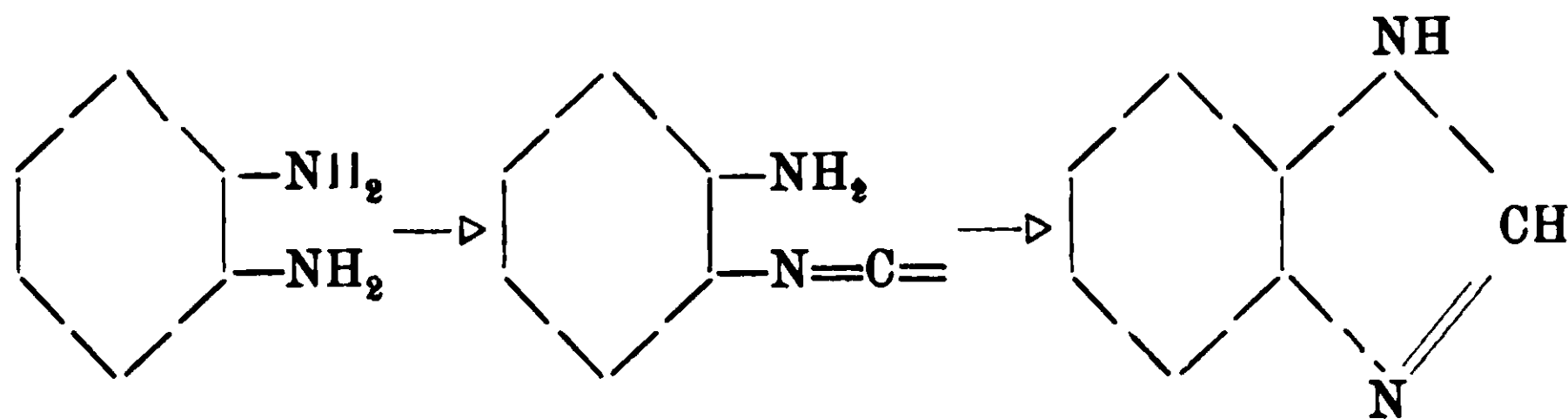
Facendo agire il cloroformio e la potassa in soluzione alcoolica sulla orto-fenilen-diammina, ci si aspettava la trasformazione di ambedue gli ammidogeni in due aggruppamenti isonitrilici, i quali, per la presenza di due carboni bivalenti vicini [1] ci dovevano con-

[1] Nef, A. **270**, pag. 267.

durre ad un prodotto di condensazione, di costituzione simile alla chinossalina, da cui doveva differire per due atomi d'idrogeno

$$\begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -N{=}C{=} \\ -N{=}C{=} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N \\ C \\ C \\ N \end{matrix}$$

Lo studio da noi fatto mostra invece, che dei due ammidogeni, solo uno si trasforma dando luogo ad un isonitrile, che si manifesta per l'odore caratteristico, odore però che finisce per scomparire per la trasformazione di questo mono-isonitrile in un prodotto di condensazione, la benzo-gliossalina, ottenuta per la prima volta da Wundt ([1]) per azione dell'acido formico sulla orto-fenilendiammina

$$\begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\!\!>CH = 2H_2O + \begin{matrix} NH \\ CH \\ N \end{matrix}$$

Nel caso nostro si hanno le seguenti trasformazioni :

$$\begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -NH_2 \\ -N{=}C{=} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NH \\ CH \\ N \end{matrix}$$

Una miscela di gr. 44 di cloroformio e gr. 50 di potassa sciolti in 170 cm^3 di alcool, fu fatta agire sopra gr. 20 di cloridrato della orto-fenilendiammina. Si ebbe considerevole sviluppo di calore ed

([1]) Wundt Ber. XI, 82, *b*.

una viva reazione, nel mentre che si avvertiva subito l'odore caratteristico degli isonitrili.

Si moderò la reazione raffreddando convenientemente, e si tenne in seguito il tutto alla temperatura di 50^0 per circa un' ora. Nel frattempo l'odore isonitrilico scomparve. Si distillarono l'alcool ed il cloroformio a pressione ridotta, ed il residuo bruno ripreso con acqua fu sottoposto alla distillazione in corrente di vapore: passarono solo piccolissime quantità di una sostanza bianca, che trascurammo per la sua esiguità.

La soluzione alcalina filtrata venne agitata ripetute volte con etere e questo, distillato, fornì una sostanza bruna vischiosa che poco dopo si rapprese in una massa solida, cristallina. Ripresa varie volte con etere anidro per asportare buona parte della resina, restò la sostanza colorata in giallo bruno. L'etere ridistillato lasciò indietro tutta la resina e dell'altra sostanza che si ripristinò trattando di nuovo con poco etere.

Tutte le porzioni riunite furono sciolte nella più piccola quantità possibile d' acqua bollente, da cui per raffreddamento si separò il prodotto in aghetti colorati leggermente in giallo fondenti a 168^0.

Per avere la sostanza perfettamente pura, il miglior modo è di distillarla a pressione ridotta: distilla allora senza alterarsi e quasi incoiora. Ricristallizzata dall' acqua o dall' alcool è perfettamente bianca e fonde a 170^0 [1].

All'analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formula $C_7H_6O_2$.

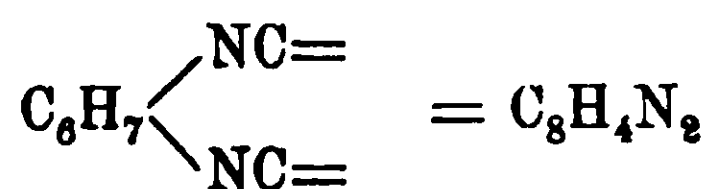
Gr. 0,2406 di sostanza diedero gr. 0,6291 di CO_2 e gr. 0,1165 di H_2O.

Gr. 0,2399 diedero cc. 51 dı azoto alla temperatura di 24^0,5 ed alla pressione di mm. 756,5 (corretta).

Da cui per il percentuale si ha:

	calcolato per $C_7H_6N_2$	trovato
C=	71,19	71,31
H=	5,08	5,38
N=	23,73	23,33

mentre che per la formula

$$C_6H_7\left\langle\begin{array}{l}NC=\\NC=\end{array}\right. = C_8H_4N_2$$

[1] Wundt trovò invece che fonde a 167^0.

si avrebbe il percentuale :

C =	75,00
H =	3,12
N =	21,87

La sostanza, come si è detto, è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo, e ci servimmo di questo solvente per la sua purificazione. È molto solubile nell'alcool, poco nell'etere e quasi insolubile nel benzolo e nella ligroina.

Il cloridrato si ottiene sciogliendo la base in una soluzione alcoolica di acido cloridrico, e precipitando con etere anidro. Il precipitato raccolto su filtro e lavato con etere si presenta con aspetto serico : è solubilissimo nell' acqua e nell' alcool. Non si sottopose all'analisi perchè credemmo più conveniente , per l' identificazione della base, lo studio del cloroplatinato.

Questo infatti è caratteristico, perchè cristallizza con due molecole di acqua di cristallizzazione che perde facilmente a 100°. Si ottenne trattando la soluzione acquosa del cloridrato, ottenuto nel modo suddetto, con una soluzione concentrata di cloruro di platino. Si formò un precipitato giallo-arancio che raccolto su filtro alla pompa e sciolto nell' acqua calda , si separò da questa per raffreddamento sotto forma di piccoli aghetti.

Per la determinazione dell' acqua di cristallizzazione si asciugò comprimendolo fra carta : si pesò, si seccò a 100° e se ne determinò la perdita di peso :

Gr. 0,4075 di cloro-platinato perdettero, seccati a 100°, gr. 0,0218 di acqua; calcolato gr. 0,0215.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

Gr. 0,3857 previamente seccati a 100° diedero gr. 0,1163 di platino.

Da cui in 100 parti :

calcolato	trovato
30,07	30,15

Gr. 0,4401 diedero gr. 0,4210 di CO_2 e gr. 0,0976 di H_2O.

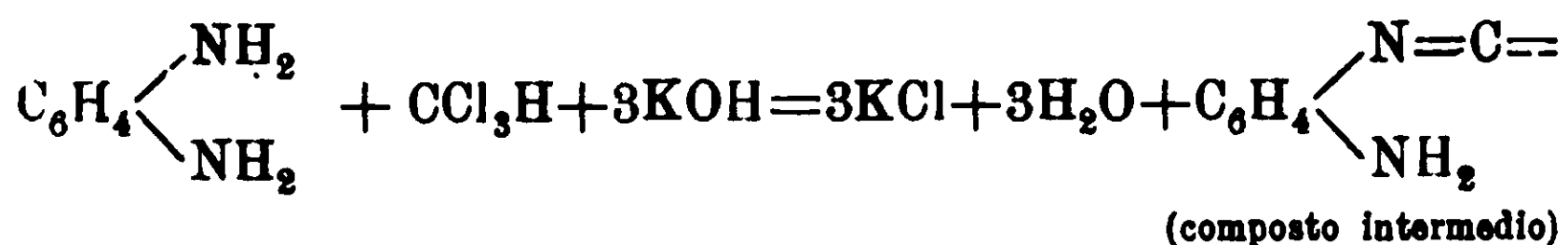
Da cui :

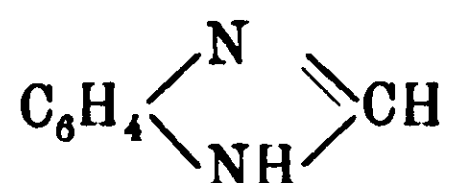
	calcolato	trovato
C=	26,04	26,08
H=	2,17	2,46

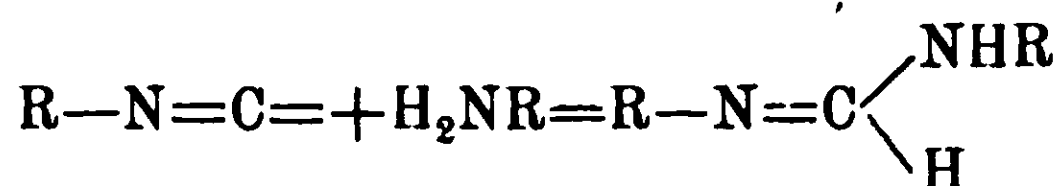
Quindi, nessun dubbio che la base da noi studiata sia la benzogliossalina.

Il fatto pertanto che durante l'azione del cloroformio e potassa alcoolica sulla orto-fenilen-diammina si rende manifesto l' odore isonitrilico e scompare a reazione finita, ci dice chiaramente che la detta reazione avviene, generandosi dapprima un composto isonitrilico intermedio :

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + CCl_3H + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_6H_4\langle{}^{N=C=}_{NH_2}$$

(composto intermedio)

il quale per la vicinanza dell'NH_2 al carbonio isonitrilico bivalente, dà luogo alla seguente condensazione :

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle CH$$

simile a quella che avviene tra gli isonitrili e le ammiue primarie:

$$R-N=C= + H_2NR = R-N=C\langle{}^{NHR}_{H}$$

La meta-fenilen-diammina si fece reagire con cloroformio e potassa alcoolica nelle identiche proporzioni descritte per l' orto-fenilan-diammina. L'odore isonitrilico si manifestò molto lievemente.

Dopo svaporamento del cloroformio e dell'alcool restò un residuo bruno, il quale fu ripreso con acqua che ne sciolse una parte. Si agitò allora il tutto con etere: questo si colorò fortemente in bruno: la porzione che non s'era disciolta nell'acqua rimase in gran parte insolubile anche nell'etere. Questa porzione era della meta-fenilen-diammina inquinata da sostanze resinose e da sale potassico.

Anche l' estratto etereo conteneva della meta-fenilen-diammina che si eliminò trattandolo con una soluzione diluita di acido cloridrico (gr. 120 di acido cloridrico di densità 1,15 in un litro d'acqua).

La soluzione eterea leggermente colorata in giallo, lasciò, previa distillazione dell' etere, un piccolissimo residuo costituito da una

sostanza giallo-bruna, solida che si carbonizzava prima di fondere.

Visto il rendimento talmente scarso che, anche impiegando forte quantità di meta-fenilen-diammina, difficilmente avremmo potuto procurarcene tanta da poterne fare l'analisi, credemmo più conveniente di passare allo studio della para-fenilen-diammina.

Facendo agire nelle solite proporzioni cloroformio e potassa sopra questa base, si manifestò abbastanza sensibilmente l'odore d'isonitrile che, come per l'orto-fenilen-diammina, finisce collo scomparire al termine della reazione.

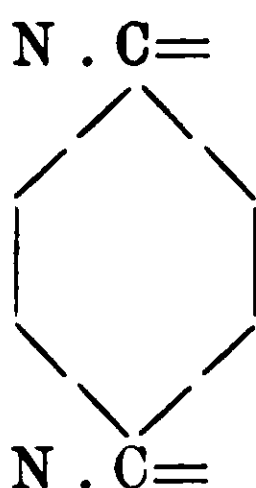
Evaporati cloroformio ed alcool, fu ripreso il residuo con acqua ed estratto con etere. Anche qui per la meta-fenilen-diammina si ebbe una sostanza bruna, insolubile nell'acqua, da cui si riuscì ad ottenere per trattamento con acido cloridrico in soluzione alcooiica e successiva precipitazione con etere il cloridrato della base primitiva. L'estratto etereo dapprima colorato in bruno, per trattamento con acido cloridrico diluito restò solo leggermente colorato in giallo. Evaporato l'etere, si ebbe per residuo una sostanza giallo-bruna senza odore isonitrilico, che verso 120^0 imbrunisce fortemente e verso 127^0 fonde dando un liquido bruno.

Essa è solubile nell'etere, nell'alcool, ed insolubile nell'acqua e nella ligroina.

Il rendimento, anche in questo caso, è molto scarso, ma sempre superiore a quello fornito dalla meta-fenilen-diammina. Si riuscì c cristallizzarla dall' etere con molta difficoltà e restò sempre colorata in bruno: però il punto di fusione s'innalzò verso 160^0. Ha comportamento neutro, in quanto che non si scioglie nè nelle basi, nè negli acidi.

All'analisi diede i seguenti resultati:

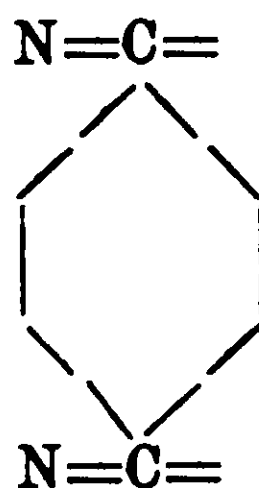
C =	73,08
H =	3,78
N =	19,14

Se fosse il diisonitrile

dovrebbe dare:

C =	75,00
H =	3,12
N =	21,87

Come è facile rilevare da questi dati, la sostanza da noi analizzata non era sufficientemente pura.

Per ora abbiamo creduto conveniente di pubblicare questi primi risultati, visto lo scarso rendimento e la difficoltà di ottenere pura la sostanza. Ci proponiamo di studiare le condizioni migliori per avere un buon rendimento, colla speranza di ottenere dalla sostanza pura resultati più attendibili.

Fin da ora però crediamo di poter accertare che realmente il diisonitrile si forma ([1])

Ciò è per noi di somma importanza, perchè serve ad avvalorare la interpetrazione che abbiamo dato alla genesi della benzo-gliossalina,

Roma. Istituto chimico della R. Università.

([1]) Dall' essenza di odore isonitrilico e dal punto di fusione relativamente elevato, argomentiamo che la sostanza possa essere polimerizzata. Cosa che del resto accade per gli isonitrili.

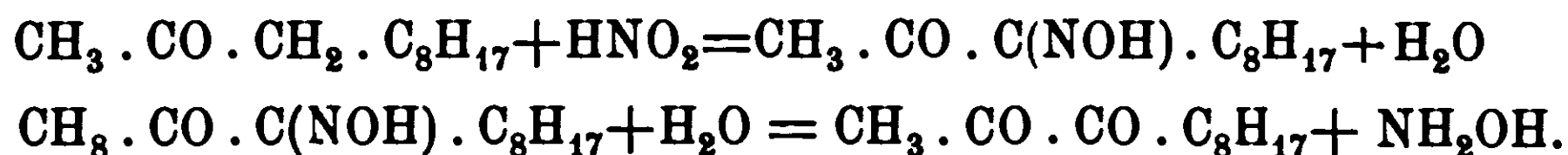
Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni;

di M. FILETI e G. PONZIO.

(*Giunta il 7 marzo 1895*).

Lo scorso anno, facendo agire l'acido nitrico a caldo sul metilnonilchetone, ottenemmo acidi acetico e nonilico, 2,3-undecadione e dinitrononano [1]; nella presente memoria esponiamo le esperienze fatte nelle stesse condizioni con altri chetoni della formola generale $CH_3 . CO . CH_2 . R$, dalle quali risulta che, assieme agli acidi grassi, si ottiene sempre un α-dichetone ed il dinitroderivato del radicale alcoolico più ricco in carbonio; anzi i dichetoni si formano in tale quantità, che la reazione può servire come metodo di preparazione di questi corpi.

Nella memoria sovracitata avevamo manifestata l' opinione che il dichetone non provenga dalla ossidazione diretta del chetone, ma che piuttosto l' acido nitrico, ossidando una parte di esso in acidi grassi, si riduca in acido nitroso, che questo agisca sopra altro chetone formando l'isonitrosocomposto, il quale poi per idratazione si decompone nell' α-dichetone e idrossilamina; alla sua volta l' idrossilamina coll' acido nitroso si trasfoma in protossido d'azoto:

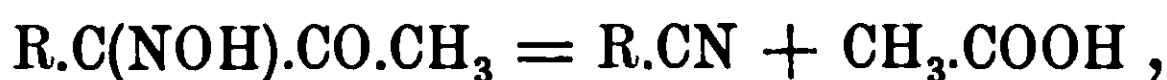
$$CH_3 . CO . CH_2 . C_8H_{17} + HNO_2 = CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17} + H_2O$$
$$CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17} + H_2O = CH_3 . CO . CO . C_8H_{17} + NH_2OH.$$

Le esperienze ora fatte hanno dimostrato che la nostra supposizione era esatta, poichè dai prodotti dell' azione dell' acido nitrico sul metilbutilchetone, siamo riusciti ad isolare discreta quantità dell'isonitrosocomposto $CH_3 . CO . C(NOH) . C_3H_7$; ed è probabile che anche dai prodotti di ossidazione di altri chetoni si potrebbero separare gli isonitrosocomposti corrispondenti, ma abbiamo creduto superfluo fare tentativi al riguardo, avendo già dimostrato nel caso suddetto la presenza dell'isonitrosochetone.

Un altro fatto da noi constatato dimostra che nella reazione si

[1] Gazz. chim. 1894, **24**, II, 290.

forma realmente idrossilamina, la quale però non abbiamo potuto riscontrare direttamente perchè è decomposta dall'acido nitroso. Invero, tra i prodotti di ossidazione del metiletilchetone, fu sempre trovata una piccola quantità della diossima del diacetile $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$; evidentemente questa si produce per l'azione di un po' di idrossilamina, non decomposta dall'acido nitroso, sull'isonitrosometiletilchetone.

Apetz ed Hell [1], continuando lo studio già cominciato da Hell e Kitrosky [2] dell'azione dell'acido nitrico a caldo sui chetoni dal punto di vista della formazione dei nitrili, non hanno trovato tra i prodotti della reazione nè i dichetoni nè i dinitrocarburi; in gran parte questi composti saranno stati distrutti dalla prolungata ebollizione con acido nitrico, ed il dichetone inoltre dall'idrato sodico. Anzi non è fuori luogo osservare che i nitrili ottenuti provengono probabilmente dalla decomposizione degli isonitrosochetoni coll'alcali, in virtù dell'equazione:

$$R.C(NOH).CO.CH_3 = R.CN + CH_3.COOH ,$$

e non, come dicono Hell e Kitrosky, da ipotetiche ossime che, secondo questi chimici, si formano da residui chetonici e da idrossilamina risultante da riduzione dell'acido nitrico.

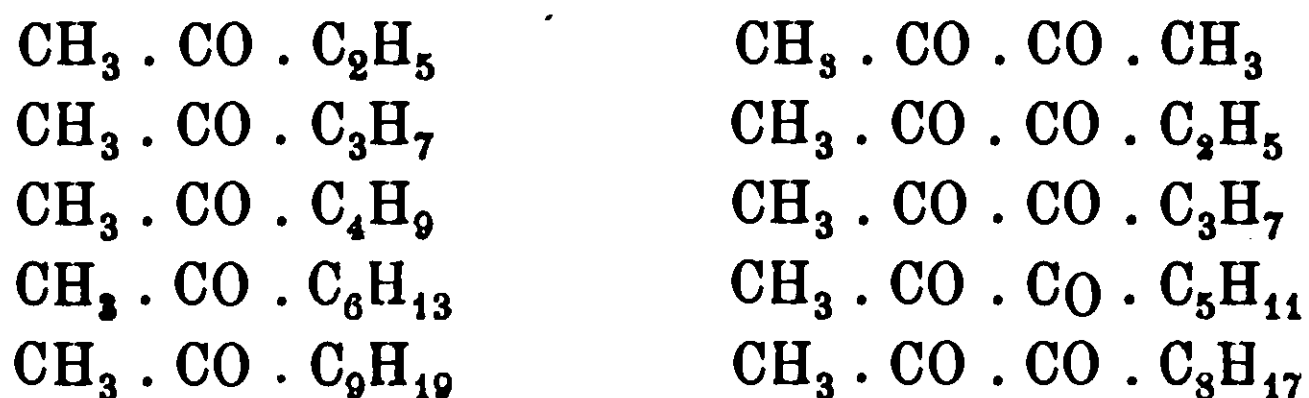
Behrend e Schmitz [3] e più recentemente Behrend e Tryller [4], hanno fatto agire l'acido nitrico ($d = 1,4$) sui chetoni in condizioni diverse da noi, cioè in modo da produrre una ossidazione lenta a freddo. Questi chimici ottennero come prodotti principali della reazione: dall'acetone, acido acetilmetilnitrolico $CH_3.CO.C:NOH.NO_2$, e dal metiletilchetone, acido etilnitrolico $CH_3.C:NOH.NO_2$ e dinitroetano, e suppongono che si formi prima l'isonitrosochetone e che questo coll'acido nitrico dia l'acido nitrolico, il quale per ossidazione può trasformarsi nel dinitrocarburo; difatti essi dimostrarono sperimentalmente che per l'azione dell'acido nitrico sull'isonitrosometiletilchetone si forma acido etilnitrolico, e che questo per ulteriore ossidazione dà dinitroetano. La presenza dall'isoni-

(1) Berichte 1894, **27**, 983.
(2) Berichte 1891, **24**, 979.
(3) Annalen 1893, **277**, 310.
(4) Annalen 1894, **283**, 209.

trosochetone, gli autori non poterono constatarla fra i prodotti di ossidazione dell'acetone, ma facendo agire l'acido nitroso sul metiletilchetone e trattando con acqua l'olio formatosi, dalla soluzione acquosa ebbero, per l'aggiunta di cloridrato di idrossilamina, un precipitato cristallino della diossima del diacetile ([1]). Questa esperienza non è, a dir vero, concludente per dimostrare la presenza dell'isonitrosometiletilchetone (il quale, del resto, è quasi insolubile nell'acqua fredda) poichè la stessa diossima si sarebbe formata se la soluzione acquosa avesse contenuto diacetile.

In quanto al dinitrocarburo ([2]) ottenuto come uno dei prodotti principali nelle nostre esperienze, riteniamo non improbabile che esso si formi nel modo indicato da Behrend e Tryller, cioè per ossidazione di un acido nitrolico del quale, operando a caldo, non si può trovar traccia.

I chetoni da noi sinora sottoposti all'ossidazione e gli α-dichetoni ottenuti sono i seguenti:

$CH_3 . CO . C_2H_5$	$CH_3 . CO . CO . CH_3$
$CH_3 . CO . C_3H_7$	$CH_3 . CO . CO . C_2H_5$
$CH_3 . CO . C_4H_9$	$CH_3 . CO . CO . C_3H_7$
$CH_3 . CO . C_6H_{13}$	$CH_3 . CO . CO . C_5H_{11}$
$CH_3 . CO . C_9H_{19}$	$CH_3 . CO . CO . C_8H_{17}$

In tutti i casi, come si vede, il metile legato al carbonile resta inalterato e l'ossidazione si porta sul metilene CH_2 contiguo al CO; secondo Claisen e Manasse ([3]) invece, per l'azione del nitrito d'amile e acido cloridrico o etilato sodico (miscuglio che deve agire come l'acido nitroso nascente nelle nostre esperienze) sui chetoni $CH_3.CO.CH_2.R$ si forma l'isonitrosocomposto $CH(NOH).CO.CH_2.R$ corrispondente ad una chetoaldeide poichè, dicono " il gruppo metilico è più facilmente attaccabile ed il suo idrogeno più facilmente sostituibile di quello del gruppo metilenico ". Se ciò fosse vero,

([1]) La diossima del diacetile si fonde secondo le nostre esperienze, ed analogamente alle indicazioni di Fittig, a 234-235° sublimandosi parzialmente. Gli autori invece non hanno osservato un vero punto di fusione, ma dicono che la sostanza si sublima verso 200°. Anche Schramm aveva erroneamente detto che si sublima verso 215° senza fondersi.

([2]) Adoperiamo provvisoriamente questo nome, ma non crediamo probabile che tali composti contengano due gruppi NO_2.

([3]) Berichte 1889, 22, 526.

noi avremmo dovuto ottenere nelle nostre esperienze chetoaldeidi invece di dichetoni.

Della esattezza della regola di Claisen e Manasse avevamo cominciato a dubitare a proposito dello studio sul metilnonilchetone, perchè dimostrammo allora (l. c., pag. 294) che l'isonitrosocomposto preparato col metodo di questi chimici ha la formola $CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17}$ e non $CH(NOH) . CO . C_9H_{19}$ ed è identico con quello da noi ottenuto decomponendo con acido solforico la diossima del 2,3-undecadione. I risultati delle esperienze descritte nella presente memoria, per le quali abbiamo espressamente scelto chetoni contenenti tutti il gruppo $CH_3 . CO . CH_2$, mostrano in modo evidente che la regola non è esatta perchè non si verifica in nessun caso, che anzi il gruppo metilenico è più facilmente ossidabile del metile.

Alla stessa conclusione sono arrivati per altra via Gabriel e Kalischer [1].

Operando nel modo che sarà descritto in seguito si ottiene, a seconda dei casi, dal 20 al 30 p. $^0/_0$ di diossima del dichetone [2] relativamente alla quantità di chetone adoperato; quindi, siccome dalla diossima si può passare al dichetone, l'ossidazione dei chetoni con acido nitrico costituisce un metodo molto conveniente di preparazione degli α-dichetoni.

Per generalizzare sempre più questa reazione, noi siamo attualmente occupati coll'ossidazione di chetoni grassi non contenenti il radicale metile legato al carbonile e di chetoni aromatici. Ci proponiamo inoltre di esaminare dallo stesso punto di vista il comportamento delle aldeidi.

Parte sperimentale.

Per l'ossidazione si adoperò sempre acido nitrico commerciale della densità 1,38; la reazione coi primi termini della serie dei chetoni è molto energica, meno viva con quelli a peso molecolare

(1) Berichte 1894, **27**, 1040.

(2) È degno di nota che, mentre la diossima del diacetile si fonde a 284-285°, i corrispondenti composti dell'acetilpropionile, acetilbutirile ed acetilcapronile si fondono tutti tra 170 e 171°.

più elevato come col metilexilchetone, quindi occorre operare sempre su piccola quantità di sostanza.

L'acido necessario all'ossidazione conviene aggiungerlo non tutto in una volta, ma in due porzioni successive; per ogni 5 gr. di metiletilchetone e di metilpropilchetone furono adoperati in totale 5 gr. di acido, mentre che per la stessa quantità di metilbutilchetone e di metilexilchetone se ne adoperarono gr. 10.

In un palloncino della capacità di circa 200 cc. connesso con refrigerante ascendente, si introducono un pezzetto di filo di platino, gr. 5 del chetone e una parte dell'acido nitrico (gr. 3 pei due primi chetoni, gr. 5 per gli altri due) e si riscalda con una piccola fiamma sino all'ebollizione; appena l'ebollizione comincia, si allontana la fiamma aspettando che il liquido si colori in giallo, e se ciò tarda ad avvenire, si riscalda nuovamente con precauzione. La colorazione gialla passa ben tosto al verde o al rosso a seconda dei chetoni, ed immediatamente dopo comincia una reazione più o meno violenta con sviluppo di vapori rossi, che si deve avere cura di moderare raffreddando con acqua, anzi è più conveniente introdurre il palloncino in acqua appena il liquido ha assunto il colore verde o rosso; però il raffreddamento non deve essere protratto al punto da far cessare completamente la reazione.

Quando alla temperatura ordinaria non c'è più ossidazione, si porta il liquido sino all'ebollizione, poscia lo si raffredda e si addiziona della quantità rimanente di acido nitrico. Riscaldando di nuovo ricomincia la reazione che si modera come prima con acqua fredda. Alla fine si fa bollire, con che il palloncino si riempie di vapori intensamente gialli del dichetone, ma si deve aver cura di non prolungare oltre uno o due minuti l'ebollizione, perchè l'acido nitrico può decomporre a caldo sia il dichetone che il dinitrocarburo. Infatti, nella ossidazione del metilbutilchetone abbiamo constatato che, se si porta il liquido soltanto sino alla temperatura di ebollizione, si ha un rendimento molto maggiore di quello che si ottiene facendolo bollire per quindici minuti.

Si riuniscono i prodotti di parecchie operazioni, si trattano in imbuto a robinetto con quantità non eccessiva di acqua e si lava l'olio una sola volta con acqua; nei casi in cui l'olio è più pesante di quest'ultima, è preferibile, per comodità nelle manipolazioni, lavarlo con soluzione di nitrato potassico in modo che galleggi.

Se il dichetone è molto solubile, come il diacetile e l'acetilpropionile, lo si ritrova quasi completamente nelle acque nitriche ed in quelle di lavatura; se invece è pochissimo solubile, come l'acetilcapronile, resta quasi tutto nella parte oleosa mescolato al dinitrocarburo.

Gli acidi grassi, che debbono trovarsi tra i prodotti di ossidazione dei chetoni, e l'ammoniaca, li abbiamo cercati solo nei casi in cui ne è fatta speciale menzione.

Ossidazione del metiletilchetone.

Si riuniscono e si trattano con acqua i prodotti di ossidazione di gr. 20 di chetone. Il diacetile resta quasi completamente disciolto nelle acque nitriche ed in quelle di lavatura; si distilla la soluzione sino a che il liquido che passa non dà più colorazione bruna quando è riscaldato con idrato potassico, e si aggiungono al distillato gr. 3 di cloridrato di idrossilamina riscaldando leggermente: tosto comincia a separarsi la diossima, la cui quantità aumenta col riposo. Essa pesa gr. 4, è perfettamente incolora e si fonde a 234-235° con parziale sublimazione.

Da una miscela a volumi eguali di acqua e di alcool, dove si scioglie bene a caldo e pochissimo a freddo, si separa in prismi sottili, obliqui, riuniti per le facce più sviluppate come i cristalli di nitro.

Gr. 0.3199 di sostanza fornirono cc. 66,4 di azoto ($H_0 = 749,04$, $t = 8^0$), ossia gr. 0,076462.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_2$
Azoto	23,90	24,13

Le acque nitriche dalle quali fu distillato il diacetile contengono acido acetico ed ammoniaca. Concentrandole per distillazione sino a 5 o 6 cc., lasciarono depositare, dopo uno o due giorni di riposo, gr. 0,1 di sostanza che fu cristallizzata dall'alcool acquoso e che, dal punto di fusione 234-235° e dalla forma cristallina caratteristica, fu riconosciuta per diossima del diacetile.

L'olio più pesante dell'acqua ed insolubile in essa, fu sciolto in

etere e la soluzione eterea lavata con acqua; distillando il solvente (passò giallo per piccole quantità di diacetile che trasportava) restarono circa gr. 4 di olio che contenevano il dinitroetano. Fu trasformato in sale potassico, sia sciogliendolo in poco alcool assoluto ed aggiungendo soluzione alcoolica di idrato potassico sino a reazione alcalina, che mettendolo in sospensione in acqua e neutralizzando il liquido con carbonato potassico.

Il sale potassico giallo, col suo comportamento caratteristico indicato da Chancel di colorarsi cioè in rosso alla luce e di ritornare giallo nell' oscurità, non si potè purificare perchè, forse a causa di sostanze estranee che conteneva, si resinificava tutte le volte che si tentava di cristallizzarlo. Lo stesso fatto d' altronde fu anche osservato da ter Meer (1). Che del resto per azione dell'acido nitrico sul metiletilchetone si formi realmente dinitroetano, lo ha dimostrato Chancel (2).

Ossidazione del metilpropilchetone.

I prodotti di quattro ossidazioni, fatte ciascuna su gr. 5 di chetone, si riuniscono e si trattano con poca acqua, e l' olio che si raccoglie al fondo si lava una volta con acqua.

Le acque nitriche e quelle di lavatura contengono disciolto quasi tutto l'acetilpropionile che è abbastanza solubile; si distillano, ed al distillato (unito col po' di dichetone che si ricava dall'olio nel modo che sarà detto in seguito) si aggiunge un poco di alcool per sciogliere completamente il dichetone che galleggia sull'acqua come liquido giallo, e circa gr. 8 di cloridrato di idrossilamina. L' indomani si distilla: passa prima l' alcool, poi un olio che sarà probabilmente l' ossima del metilpropilchetone rimasto inalterato, e restano nel pallone gr. 4,5 di diossima che si cristallizzano da un miscuglio a volumi eguali d'acqua e d'alcool, dove a freddo è poco solubile; si separa in aghi appiattiti fusibili a 171°.

Gr. 0,1835 di sostanza fornirono cc. 34,5 di azoto ($H_0 = 736,17$, $t = 15°$), ossia gr. 0,039382.

(1) Annalen 1876. 181, 6.
(2) Comptes rendus 1878, 86, 1405.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_3H_{10}N_2O_2$
Azoto	21,46	21,53

L'olio separato dalla soluzione nitrica gialla si mette in sospensione in acqua e si distilla. Passa prima un po' di acetilpropionile (che si aggiunge, come è stato detto sopra, alla porzione precedente) e poi si hanno altre porzioni più pesanti dell' acqua, costituite in gran parte da dinitropropano. Si ridistillano con vapore per togliere qualche traccia di dichetone che possono ancora contenere, si trattano con carbonato potassico sino a reazione alcalina, e la soluzione si svapora a secco a bagno maria, dopo però averla agitata ripetutamente con etere per allontanare qualche po' di sostanze estranee che eventualmente può contenere disciolte e che spesso provocano la resinificazione del dinitropropanpotassio durante lo svaporamento.

Resta il sale potassico del dinitropropano, che si cristallizza da poca acqua, dalla quale si deposita in prismetti gialli.

Gr. 0,1075 di sostanza fornirono gr. 0,0549 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_3H_5KN_2O_4$
Potassio	22,89	22,67

Ossidazione del metilbutilchetone.

Per l'ossidazione del metilbutilchetone, che procede forse un po' meno energicamente delle precedenti, conviene adoperare una maggior quantità di acido nitrico onde non resti troppa sostanza inalterata; per ogni gr. 5 di chetone si impiegano, come è stato detto avanti, gr. 10 di acido aggiunto in due porzioni successive.

Per isolare l'isonitrosometilbutilchetone del quale abbiamo fatto parola nell'introduzione, si distilla frazionatamente una o due volte con vapor d'acqua l' olio, già lavato con acqua, proveniente dalla ossidazione di gr. 20 di metilbutilchetone; si hanno porzioni facilmente volatili, gialle, costituite da acetilbutirile e da dinitrobutano, e porzioni difficilmente volatili, incolore, più pesanti dell' acqua che contengono l' isonitrosochetone ed un po' di dinitrocarburo.

Queste ultime si riuniscono, si rende il liquido alcalino con carbonato potassico e lo si agita tosto con etere: lavando la soluzione eterea prima con carbonato potassico diluito e poi con acqua, disseccandola su solfato sodico anidro e distillando il solvente, restano circa gr. 2,5 di un olio giallognolo che ha la composizione ed il comportamento dell' isonitrosometilbutilchetone $CH_3 . CO . C(NOH) . C_3H_7$ ma che, forse a causa di piccole quantità di impurezza che contiene e che del resto si manifestano all' analisi, non potè essere solidificato; secondo Treadwell ([1]) si dovrebbe fondere a 49°,5.

Gr. 0,1880 di sostanza fornirono cc. 16,5 di azoto (H_0 = 753,40, t = 13°), ossia gr. 0,019429.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}NO_2$
Azoto	10,34	10,85

Come tutti gli isonitrosochetoni è solubile nell' idrato potassico diluito con colorazione gialla. Sciolto in alcool acquoso e trattato con cloridrato di idrossilamina, si trasforma nella diossima dell'acetilbutirile. Trattandolo a freddo in soluzione benzinica colla quantità molecolare di fenilidrazina, si separa subito acqua; decantando l'indomani la soluzione rossa dalle goccie d'acqua aderenti al palloncino ed addizionandola di eteri di petrolio, si separa un olio rosso-bruno, mentre col riposo si depositano sulle pareti del vase cristalli gialli, prismatici, che si possono facilmente staccare senza farli venire in contatto eoli' olio che è sul fondo del recipiente. Questi cristalli danno con acido solforico e cloruro ferrico la colorazione violetta caratteristica delle idrazossime, e, senza bisogno di ulteriore purificazione, si fondono a 129°,5-130°,5 (Otte e v. Pechmann ([2]) indicano 130°,5 come punto di fusione della idrazossima $CH_3 . C(N_2HC_6H_5) . C(NOH) . C_3H_7$).

Per preparare l' acetilbutirile senza curarsi di separare l' isonitrosocomposto, si tratta con acqua il prodotto proveniente dalla ossidazione di gr. 20 di metilbutilchetone aggiungendo, se occorre, un po' di nitrato potassico per far galleggiare l'olio, si lava questo

([1]) Berichte 1881, **14**, 2159.
([2]) Berichte 1889, **22**, 2120.

una volta con soluzione quasi satura di nitrato potassico e si distillano le acque nitriche assieme alle acque di lavatura fino a che passa dichetone, riconoscibile colla solita reazione dell' idrato potassico. Al distillato si aggiungono gr. 5 di cloridrato di idrossilamina riscaldando leggermente e, dopo riposo, si raccoglie la diossima che si separa in laminette incolore; pesa gr. 1,2.

L'olio si sospende in acqua, della quale è più pesante, si tratta con carbonato potassico sino a reazione fortemente alcalina, e si agita subito il tutto con etere.

Dalla soluzione eterea, lavata con acqua, si distilla il solvente che passa giallo a causa di un po' di dichetone che trasporta; il residuo si scioglie in poco alcool, si tratta con una soluzione acquosa concentrata di cloridrato di idrossilamina addizionata della quantità equivalente di carbonato sodico, si lascia in riposo in luogo tiepido e si precipita con acqua: si ottiene così la diossima la quale, allo scopo di allontanare un po' di metilbutilchetone inalterato, si lava con eteri di petrolio, dove è insolubile, e pesa gr. 4, ma è leggermente colorata in giallo. Concentrando le acque madri si può ottenere ancora un po' del composto. In totale dunque da gr. 20 di metilbutilchetone si ottengono gr. 5,2 di diossima.

La diossima dell'acetilbutirile si purifica per cristallizzazione da una miscela a volumi eguali d'acqua e d'alcool dove a freddo si scioglie poco: si separa in lamine splendenti che si fondono a 169-169°,5. Pechmann [1] e Schramm [2] indicano 168°. Però abbiamo constatato che, dopo trattamento con carbone animale (il quale del resto è necessario se la diossima è colorata in giallo) e due o tre cristallizzazioni dall'alcool acquoso, si fonde a 170-171°.

Gr. 0,1448 di sostanza fornirono cc. 24,7 di azoto ($H_0 = 745,28$, $t = 15°$), ossia gr. 0,028548.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,70	19,44

Il liquido alcalino rosso che deve contenere il sale potassico del dinitrobutano, si acidifica con acido cloridrico e si estrae con etere

[1] Berichte 1889, 22, 2121.
[2] Berichte 1888, 16, 2185.

scacciando il solvente e distillando il residuo con vapor d'acqua [1], passa prontamente il dinitrobutano come un liquido quasi incoloro, più pesante dell' acqua. Lo si scioglie in carbonato potassico, si concentra a bagno maria la soluzione sino a cristallizzazione, ed il sale potassico ottenuto si cristallizza da poca acqua calda dalla quale si deposita in prismi gialli o laminette. Pesa gr. 2,5. Contrariamente alle indicazioni date da Zublin [2] esplode pel riscaldamento come aveva già notato Chancel [3].

Gr. 0,2505 di sostanza fornirono gr. 0,1170 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_4H_7KN_2O_4$
Potassio	20,87	20,96

Ossidazione del metilexilchetone.

L'ossidazione si fa nelle stesse condizioni del metilbutilchetone; la reazione procede meno energicamente. Si tratta con acqua il prodotto della ossidazione di gr. 20 di chetone aggiungendo anche un po' di nitrato potassico per far galleggiare l' olio, e si lava questo con soluzione quasi satura dello stesso sale.

Le acque nitriche e quelle di lavatura son poco colorate in giallo, perchè il dichetone si scioglie poco; infatti per distillazione passa solo qualche goccia di quest'ultimo come liquido intensamente giallo, più leggero dell'acqua; per aggiunta di cloridrato d' idrossilamina fornisce una piccola quantità di diossima.

L' olio si mette con acqua in imbuto a robinetto, si tratta con eccesso di soluzione di carbonato potassico e si agita con etere : in queste condizioni si separa il sale potassico del dinitroexano che è pochissimo solubile nel liquido alcalino, lo si raccoglie su filtro ed il liquido acquoso si agita ripetutamente con etere.

Il dinitroexanpotassio si lava con etere e si cristallizza dall'acqua nella quale si scioglie poco a freddo; si deposita in prismi gialli o laminette che deflagrano per l'azione del calore. Pesa gr. 1,5.

(1) Per ricavare il dinitrobutano non conviene distillare direttamente il liquido acquoso dopo acidificazione con acido cloridrico, perchè i dinitroderivati degli idrocarburi, quando sono scaldati con acidi minerali diluiti, si decompongono più o meno facilmente.

(2) Berichte 1877, **10**, 2086.

(3) Comptes rendus 1888, **96**, 1470.

Gr. 0,2746 di sostanza fornirono gr. 0,1100 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}KN_2O_4$
Potassio	17,95	18,22

La soluzione alcalina rosso-bruna si acidifica con acido cloridrico e si distilla col vapore. Passa dell' acido capronico che si scioglie in ammoniaca (la soluzione è gialla per un po' di dinitroexano) e si tratta con cloruro di calcio. Una parte del sale si precipita, il resto si ottiene concentrando la soluzione a bagno maria. Si ebbero così gr. 4,5 di capronato di calcio che fu cristallizzato dall'alcool ordinario, dove è poco solubile a freddo e dal quale si deposita in foglioline splendenti.

Gr. 0,3065 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0185 di acqua e fornirono gr. 0,1428 di solfato calcico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$
Acqua	6,03	6,25
Calcio	13,70	13,89

Dalla soluzione eterea si distilla lentamente il solvente, il residuo si scioglie in poco alcool, si tratta con soluzione acquosa concentrata di gr. 10 di cloridrato di idrossilamina e della quantità equivalente di carbonato sodico e si lascia in riposo in luogo tiepido. Si raccoglie per filtrazione la diossima che si separa e si aggiunge acqua al filtrato, con che si ottiene altra diossima ma colorata in giallo e mescolata con un po' di sostanza oleosa. La si raccoglie alla pompa su lana di vetro e la si lava con benzina, la quale asporta la materia colorante e l'olio, costituito da un po' di dinitroexano e da un liquido azotato che è probabilmente la metilexilchetossima.

La diossima dell'acetilcapronile ottenuta pesa gr. 6,2; fu cristallizzata da volumi eguali di acqua e di alcool, dove si scioglie bene a caldo e poco a freddo. Si separa in aghi o prismetti splendenti che si fondono a 170°.

Gr. 0,2061 di sostanza fornirono cc. 28,4 di azoto ($H_0 = 737,40$, $t = 10^0$), ossia gr. 0,033136.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}N_2O_2$
Azoto	16,07	16,27

L' acetilcapronile non era stato sinora preparato; noi ci proponiamo di studiarlo, ma intanto, dal colore intensamente giallo della sostanza da noi ottenuta e dal fatto che forma una diossima solubile nell'idrato potassico senza colorazione, si può concludere che essa sia realmente un α-dichetone.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Marzo 1895.

Ricerche sull'acido naftalico (1 : 8 naftalindicarbonico) e suoi derivati;

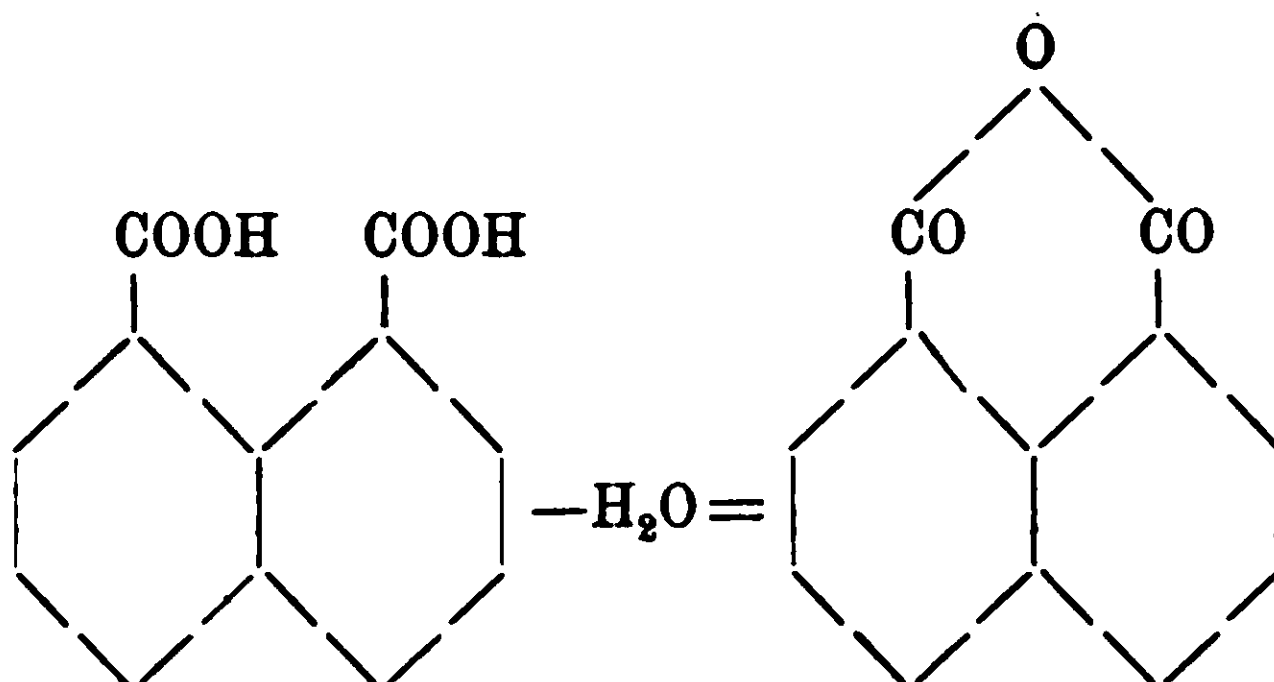
di GIORGIO F. JAUBERT.

(*Giunta il 2 aprile 1895*).

Come hanno dimostrato Behr e von Dorp, l'ossidazione dell'acenaftene è il miglior metodo per la preparazione dell' acido naftalico.

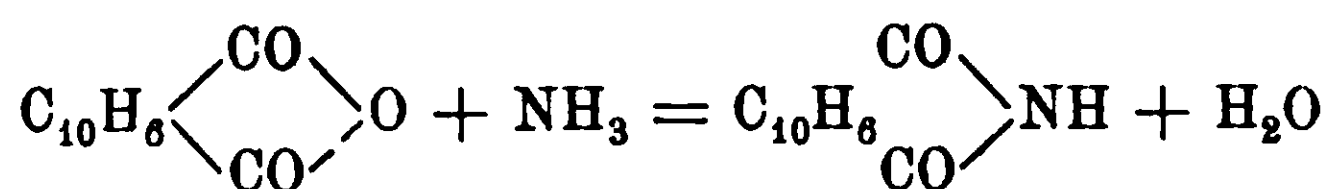
L'acenaftene che si trova in commercio e che mi servì per queste ricerche proveniva dalla fabbrica di Erkner (Chem. Fabrik's Actiengesellechaft in Hamburg) che lo fabbrica allo stato purissimo.

L'acido naftalico riscaldato a 180° perde una molecola di acqua e si trasforma nell'anidride:

```
                                                  O
                                                 / \
                                                /   \
  COOH    COOH                                CO     CO
   |       |                                   |      |
  / \     / \                                 / \    / \
 /   \   /   \                               /   \  /   \
|     | |     |  —H₂O =                     |     ||     |
|     | |     |                             |     ||     |
 \   /   \   /                               \   /  \   /
  \ /     \ /                                 \ /    \ /
```

L'anidride naftalica reagisce generalmente come l'anidride ftalica ma meno facilmente.—Per esempio secondo le ricerche di Terrisse l' anidride ftalica non si combina col fenol per dare una fenolnaftaleina, ma reagisce facilmente con i difenoli, per esempio con la resorcina dando la naftalfluoresceina.

Nel seguente lavoro ho studiato particolarmente le combinazioni dell'anidride naftalica, con le amino primarie della serie grassa ed aromatica.

Questi prodotti di condensazione si fanno generalmente con grande facilità. Nel caso più semplice, facendo agire l'ammoniaca sull'anidride naftalica, la reazione avviene nel modo seguente :

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + NH_3 = C_{10}H_6\begin{matrix}CO \diagdown \\ CO \diagup\end{matrix}NH + H_2O$$

Preparazione dell' anidride naftalica.

Si ottennero i migliori resultati, ossidando l'acenaftene in soluzione di acido acetico glaciale, col bicromato di potassio. — È preferibile di lavorare soltanto con una piccola quantità d'idrocarburo (50 gr.) perchè il rendimento è allora teorico. 25 gr. d'acenaftene diedero 32 gr. d'anidride naftalica. Rendimento teorico 32,5 gr.

Si prendono :

25 gr. di acenaftene;
150 gr. di bicromato potassico;
300 cc. di acido acetico glaciale (d = 1,058).

L'acenaftene e il bicromato si devono polverizzare insieme finamente per poter ottenere un'ossidazione completa.

Il miscuglio contenuto in un pallone di 500 cc. viene riscaldato durante 5 ore a bagno maria ad una temperatura di 70-80°. Si sviluppa sempre egualmente un po' di anidride carbonica, ma se si riscalda troppo presto fin dal principio della reazione, lo sviluppo è allora molto più grande e il rendimento diviene meno soddisfacente. L'ossidazione cominciata al bagno maria si termina riscaldando per 12-15 ore a bagno d'olio e alla temperatura di 125-130°. Si deve agitare spesso, durante l' ossidazione per impedire che il bicromato si raccolga al fondo del pallone. Terminata l'ossidazione,

il liquido verde viene versato in una capsula di porcellana, si aggiunge acqua e si acidifica fortemente con acido solforico per sciogliere il sale di cromo formatosi. Si filtra attraverso carta o tela, si lava bene con acqua calda e si scioglie il precipitato nella soda caustica al 5 %. L' acido naftalico si scioglie mentre i prodotti intermediari di ossidazione rimangono indisciolti. La soluzione sodica colorata in bruno carico viene filtrata e precipitata con acido cloridrico. L'acido naftalico si separa allora sotto forma di fiocchi gialli. Per ottenerlo completamente incoloro si tratta la soluzione sodica bollente due volte con il 6-10 % di carbone animale.

L' acido naftalico viene in seguito seccato prima tra carta sugante e poi nella stufa a 180° per trasformarlo in anidride. *Rendimento gr. 32.*

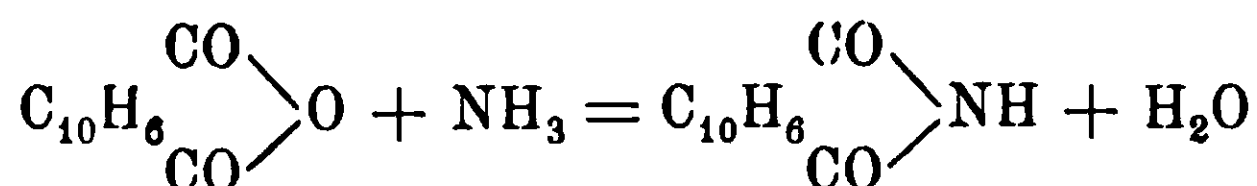
Si può anche purificare l' acido naftalico greggio , sciogliendolo nell' acido nitrico concentrato bollente. 100 gr. di acido naftalico si sciolgono in 600 cc. di acido nitrico (d = 1,48). La soluzione si fa molto facilmente riscaldando all'ebollizione e per raffreddamento l'anidride naftalica si separa sotto forma di aghi incolori. Si filtra sulla lana di vetro, e si precipita l'acido naftalico contenuto nelle acque madri aggiungendo acqua. L' anidride naftalica ottenuta è chimicamente pura e fonde a 274°.

L' ossidazione col bicromato di potassio in soluzione acetica da un rendimento teorico , ma la preparazione richiede molto tempo. Graebe sostituendo il bicromato di sodio a quello di potassio fa la preparazione in alcune ore, però il rendimento è meno soddisfacente.

L'anidride naftalica è quasi insolubile nell'acqua, pochissimo nell'etere e nel benzolo, si scioglie male nell' alcool bollente, da cui cristallizza in aghi bianchi. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con una bellissima fluorescenza azzurra molto caratteristica. L'anidride naftalica è molto stabile, non è attaccata nè dal bromo, nè dall' acido nitrico fumante. Il cloro, il pentacloruro di fosforo, il cloruro di tionile, non danno dei prodotti di sostituzione analoghi al cloruro di ftalile.

II.

L' anidride naftalica si combina all' ammoniaca, eliminando una molecola di acqua per dare la naftalimide:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\!\!>O + NH_3 = C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\!\!>NH + H_2O$$

La naftalimide si ottiene evaporando sul bagno maria un miscuglio di anidride naftalica e di soluzione di ammoniaca, riaggiungendo per parecchie volte l' ammoniaca evaporata. Dopo 3-4 ore l' operazione è finita. Il rendimento è quasi teorico. Una piccolissima quantità di anidride naftalica rimane però sempre inalterata. Per purificare l'imide si tratta il prodotto grezzo con una soluzione bollente di carbonato di sodio. L'imide rimane indisciolta e si cristallizza poi dell'acido nitrico concentrato bollente.

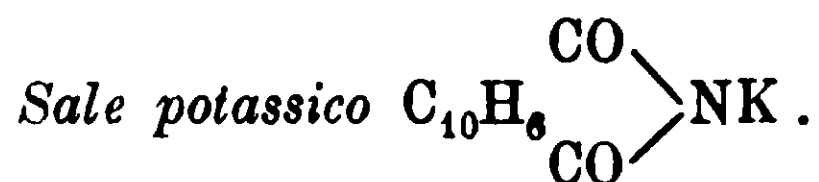
La naftalimide pura sublima, fonde e distilla senza decomposizione. Quella ottenuta pura per sublimazione fonde a 300^0.

La naftalimide è poco solubile nell'alcool, anche bollente, e meno ancora nel benzolo. Si scioglie nell'acido acetico glaciale, nell'acido nitrico o solforico, e nell'anilina trasformandosi in fenilnaftalimide. Essa è anche pochissimo solubile nell'etere, nella ligroina, nel solfuro di carbonio e completamente insolubile nell' acqua. La soluzione nell' acido solforico concentrato e freddo ha una bellissima fluorescenza azzurra. Questa reazione è sensibilissima per riconoscere anche traccio di naftalimide.

La naftalimide seccata a 100^0 ha dato all'analisi i seguenti risultati:

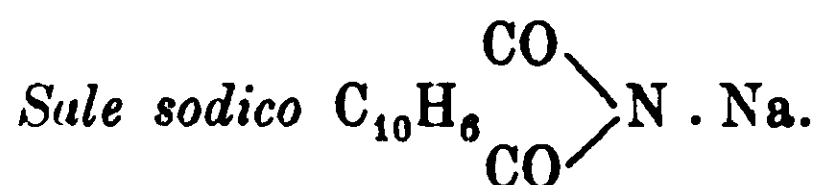
	I.	II.	III.	calcolato
C	73,20	73,19	—	73,20
H	3,70	3,60	—	3,55
N	—	—	7,00	7,11

La naftalimide come la ftalimide forma facilmente dei sali alcuni; dei quali furono preparati e analizzati.

Sale potassico $C_{10}H_6 \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \!\!> NK$.

Si scioglie la naftalimide nell'alcool bollente poi si aggiunge la quantità teorica di potassa caustica sciolta pure nell'alcool. Si forma subito un precipitato di piccoli cristalli biancastri, i quali dopo raffreddamento vengono filtrati, lavati con alcool freddo e seccati. Ricristallizzando questo sale si ottiene poi sotto forma di piccoli aghi bianchi di alcuni millimetri di lunghezza.

Determinazione del potassio nella sostanza seccata a 100°:

I.	II.	calcolato per $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle NK$
16,50	16,55	16,55

Sale sodico $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle N . Na.$

Si prepara esattamente come il sale potassico.

È più solubile nell'alcool di quest'ultimo. Se non precipita subito dalla soluzione si aggiunge un po' di etere.

Si presenta in forma di piccoli aghi biancastri, solubili nell'alcool.

Determinazione del sodio nella sostanza seccata a 100°:

I.	II.	calcolato per $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle N . Na$
10,60	10,45	10,50

I sali di calcio di bario, di magnesio e di piombo sono stati pure preparati per doppia decomposizicne fra il sale di sodio e i cloruri dei metalli corrispondenti. Essi sono tutti sali bianchi.

Eteri della naftalimide.

L'etere metilico ed etilico vennero preparati con due metodi differenti:

1° Trattando a 150° in tubo chiuso il sale di potassio della naftalimide con i joduri di metile o di etile.

2° Facendo agire sull'anidride naftalica a 100° in tubo chiuso una soluzione acquosa di metilamina o di etilamina.

L'etere fenilico è stato ottenuto direttamente facendo agire l'anilina sull'anidride naftalica seguendo il metodo di Laurent e Gerhardt.

Metilnaftalimide $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle N . CH_3$.

1° Si tratta una molecola del sale potassico della naftalimide

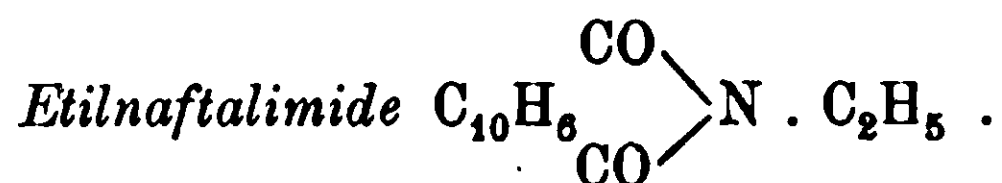
con un eccesso di joduro di metile, a 150° in tubo chiuso. Dopo 3 ore si tratta con acqua per sciogliere il joduro di potassio e il precipitato insolubile viene cristallizzato dell'alcool.

Piccoli csistalli bianchi aghiformi che fondono a 205°.

2° Una quantità molecolare di anidride naftalica viene riscaldata a 100° con un leggero eccesso di una soluzione acquosa al 10 °/₀ di metilamina in tubo chiuso durante due ore, si tratta il prodotto della reazione prima con acqua e poi con una soluzione diluita e bollente di carbonato sodico per sciogliere l'anidride naftalica rimasta inattaccata. Il residuo si filtra, si lava con acqua e si cristallizza dell'alcool.

Analisi :

	I.	II.	calcolato per $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle N . CH_3$
N=	6,70	6,80	6,63

$$\textit{Etilnaftalimide}\ C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle N . C_2H_5 .$$

Si prepara esattamente come l'etere metilico. Cristallizzata dall' alcool si presenta sotto forma di piccoli aghi biancastri. Fonde a 148°.

Analisi :

	I.	II.	calcolato per $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle N . C_2H_5$
N	6,01	6,10	6,22

$$\textit{Fenilnaftalimide (naftalanile)}\ C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle N . C_6H_5 .$$

L'etere fenilico si ottiene sciogliendo l'anidride naftalica nell'anilina bollente.

20 gr. di anidride naftalica, 200 gr. di anilina, vengono riscaldati per 2 ore a 180° a bagno d' olio. L' anidride naftalica si scioglie facilmente nell'anilina, e la combinazione si fa già a temperatura ordinaria con sviluppo di calore.

Terminata la reazione si aggiunge dell'acido cloridrico in eccesso per sciogliere l'anilina e l'etere fenilico viene nel medesimo tempo

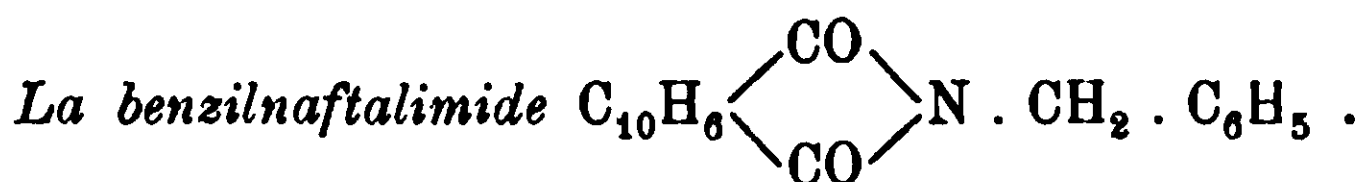
precipitato sotto forma di fiocchi grigi. Si filtra, si lava con acqua calda e si secca.

La fenilnaftalimide è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, bonzolo, nel cloroformio. Si ottiene allo stato puro sia cristallizzandola parecchie volte nell'alcool, sia subiimandola.

Ottenuta per cristallizzazione si presenta sotto forma di piccoli cristalli bianchi: ottenuta per sublimazione si presenta sotto forma di fiocchi bianchi. Fonde a 202°.

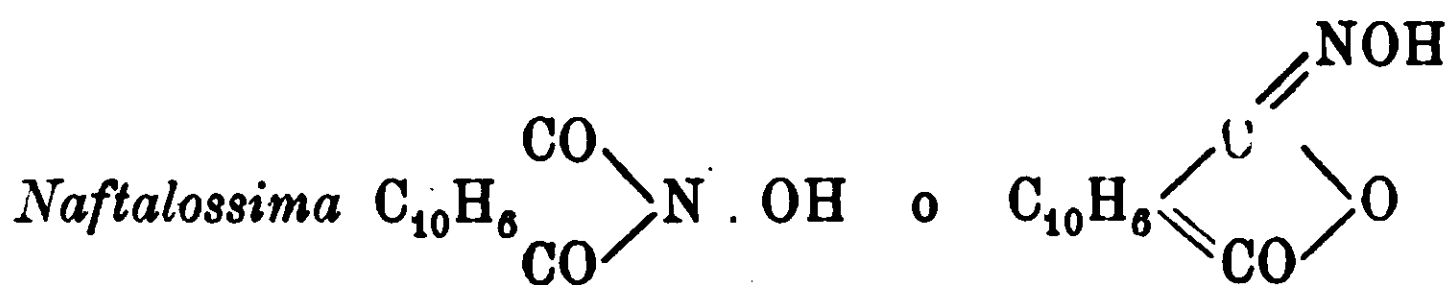
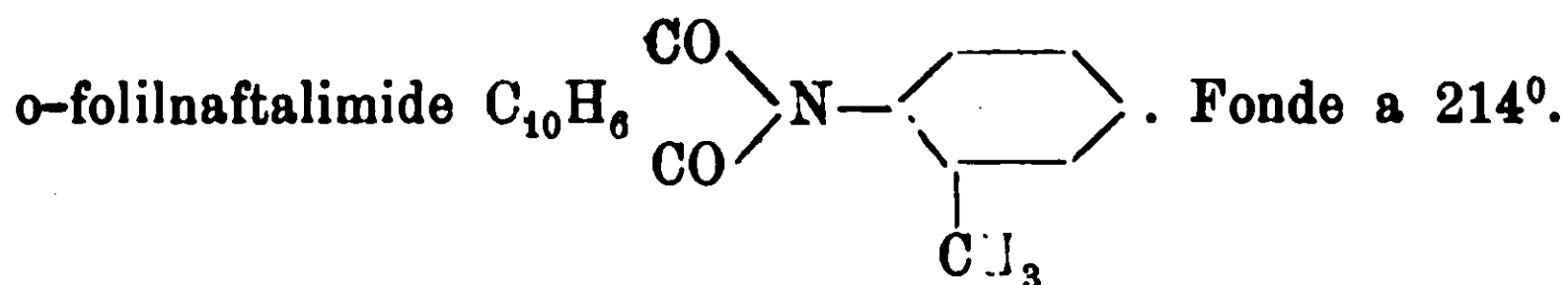
Analisi :

	I.	II.	calcolato per $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>N.C_6H_5$
N %	5,00	5,05	5,13

La benzilnaftalimide $C_{10}H_6\genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO}N.CH_2.C_6H_5$.

Si ottiene come l'etere metilico e etilico sia facendo agire il cloruro di benzile sul sale di sodio della naftalimide, sia facendo agire la benzilamina sull'acido naftalico.

Piccoli cristalli biancastri. Fonde a 196°.

o-folilnaftalimide $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>N-C_6H_4(CH_3)$. Fonde a 214°.

Naftalossima $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>N.OH$ o $C_{10}H_6\genfrac{<}{>}{0pt}{}{C(=NOH)}{CO}O$

Questa combinazione si ottiene facendo agire sull'anidride naftalica il cloridrato d'idrossilamina in presenza di carbonato di sodio.

Si riscalda in un pallone munito di refrigerante :

Anidride naftalica	8	gr.
Cloridrato d'idrossilamina	3,6	gr.
Carbonato di sodio	4	gr.
Acqua	200	cc.

Dopo 2 ore la reazione è terminata, si aggiunge carbonato di

sodio per trasformare la naftolossima in sale sodico, che si scioglie con colore rosso. Si filtra e precipita con acido cloridrico. L'ossima si separa sotto forma di fiocchi bianchi che fondono a 284°.

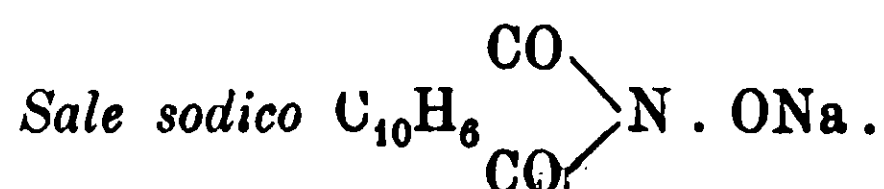
La naftalossima è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere ecc. Forma con grande facilità dei sali che sono senza eccezione colorati.

La naftalossima in seguito ai lavori di Lossen dovrebbe essere chiamata : Acido naftalidrossamico.

L' acido naftalidrossamico seccato a 100° ha dato all' analisi i seguenti risultati :

	I.	II.	III.	calcolato per $C_{10}H_6 \left\langle {CO \atop CO} \right\rangle N . OH$
C %	79,55	—	—	79,44
H %	4,52	—	—	4,53
N %	—	6,48	6,45	6,56

Dei suoi sali ho studiato quelli di argento, di sodio e di potassio, ed inoltre gli eteri metilico ed etilico.

Sale sodico $C_{10}H_6 \left\langle {CO \atop CO} \right\rangle N . ONa$.

Piccoli cristalli rossi di alcuni millimetri di lunghezza. Solubili nell'acqua.

Determinazione del sodio :

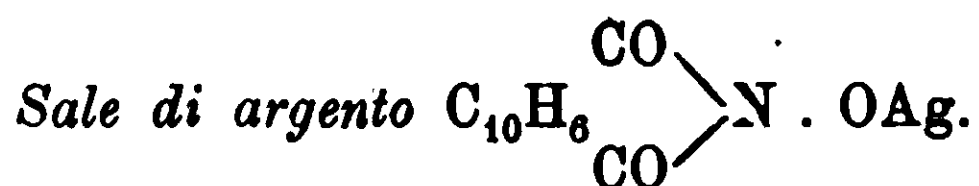
	I.	II.	calcolato
Na %	9,29	9,20	9,09

Sale potassico $C_{10}H_6 \left\langle {CO \atop CO} \right\rangle N . OK$.

Cristalli rossi, meno solubili nell'acqua che il sale sodico.

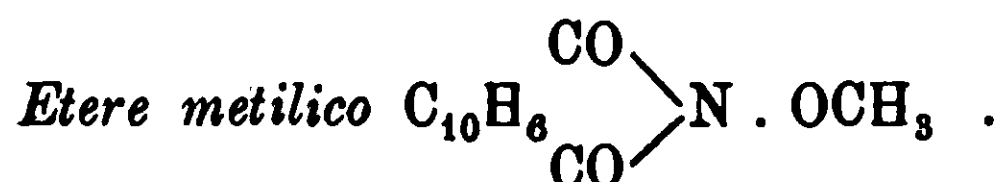
Determinazione del potassio :

	I.	II.	calcolato
K %	15,93	16,00	15,54

Sale di argento $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>\!N\,.\,OAg.$

Si ottiene trattando il sale di potassio con la quantità teorica di nitrato di argento. Polvere cristallina rosso-brunastra.

Determinazione dell'argento :

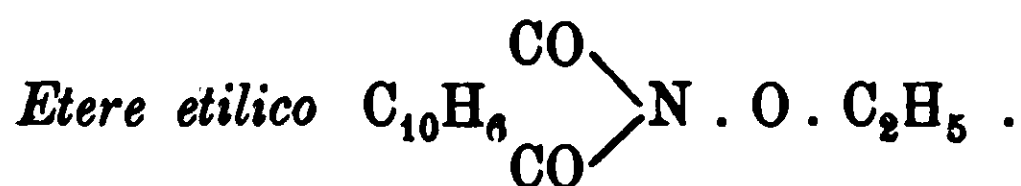
	I.	II.	calcolato
Ag $^0/_0$	33,75	34,00	33,75

Etere metilico $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>\!N\,.\,OCH_3$.

Si ottiene molto facilmente trattando il sale potassico della naftalossima con la quantità teorica di joduro di metile, in tubo chiuso alla temperatura di 150°.

La metilnaftalossima si presenta sotto forma di piccoli aghi bianchi, lunghi parecchi millimetri. Fonde a 211°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, nella ligroina.

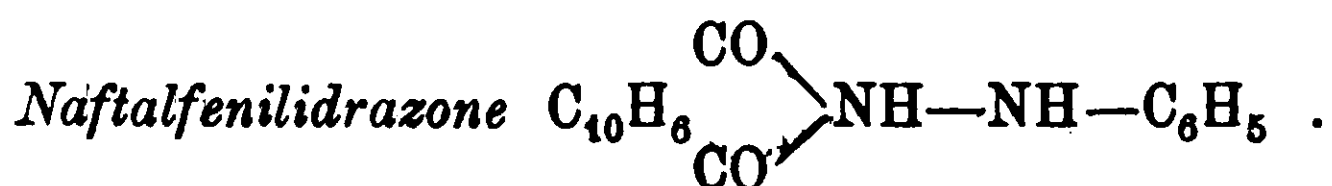
La sostanza seccata a 80° ha dato all'analisi i seguenti risultati:

	I.	II.	calcolato
N $^0/_0$	6,10	6,00	6,17

Etere etilico $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>\!N\,.\,O\,.\,C_2H_5$.

Piccoli aghi bianchi insolubili nell' acqua, solubili nell' alcool e nell'etere. Fonde a 160°.

Analisi :

	I.	II.	calcolato
N $^0/_0$	5,60	5,70	5,79

Naftalfenilidrazone $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>\!NH-NH-C_6H_5$.

Si riscalda a bagno d'olio quantità teoriche di anidride naftalica e di fenilidrazina. Dopo un'ora la reazione è terminata. Si lascia raffreddare e il prodotto allora si solidifica in una massa cristallina che viene sciolta nel benzolo bollente. Per raffreddamento cristallizza l'idrazone pochissimo solubile. Si filtra alla pompa e si

lavano i cristalli gialli con un po' d'alcool freddo. L'idrazone così ottenuto è già puro.

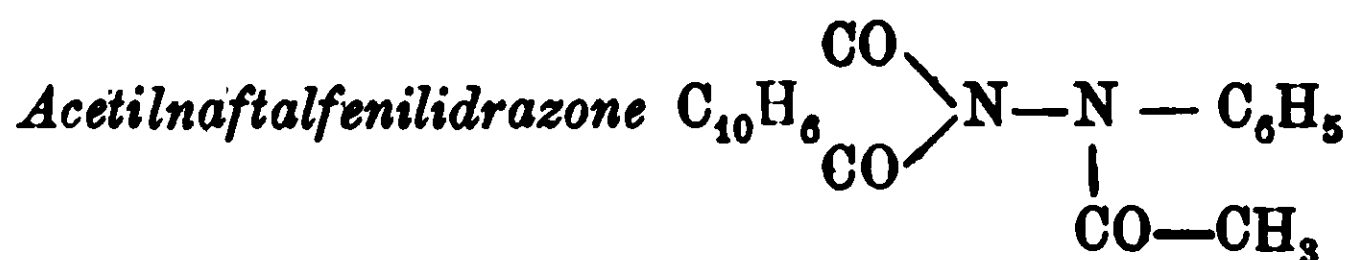
Il rendimento è teorico.

Il naftalfenilidrazone cristallizzato dall'acido acetico si presenta sotto forma di grossi aghi. Esso fonde a 218°,5, si scioglie facilmente nel benzolo bollente, nella ligroina e nel cloroformio, poco nell'alcool e nell'etere.

La sostanza seccata a 100° e analizzata diede i seguenti risultati:

	I.	II.	calcolato
C	74,60	—	75,00
H	4,50	—	4,16
N	—	9,5	9,72

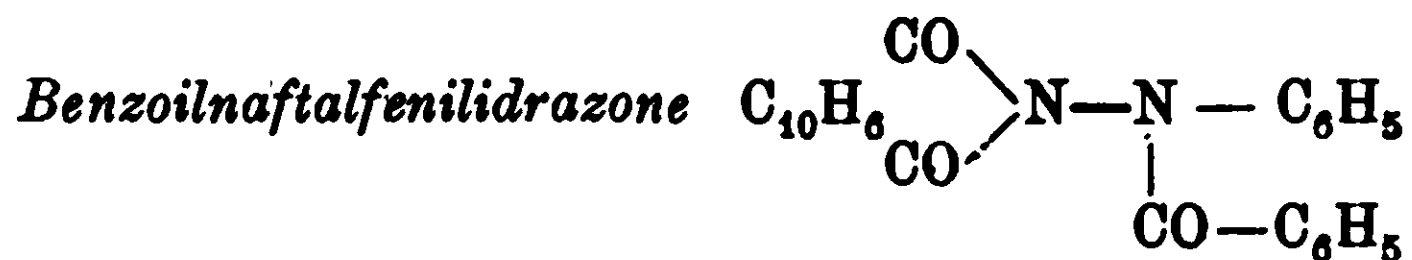
Acetilnaftalfenilidrazone $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!>\!N-N(COCH_3)-C_6H_5$

$$C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> N - \underset{\displaystyle CO-CH_3}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$$

Questo corpo è stato ottenuto riscaldando a 100° un miscuglio di naftalfenilidrazone e di cloruro di acetile cristallizzato dell'alcool; l'acetilderivato si presenta sotto forma di piccoli cristalli bianchi. Fonde a 230°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'acido acetico, insolubile nell'etere.

La sostanza seccata a 100° viene analizzata :

	I.	II.	calcolato
N %	8,20	8,15	8,48

Benzoilnaftalfenilidrazone

$$C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> N - \underset{\displaystyle CO-C_6H_5}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$$

Si ottiene come l'acetilderivato.

Piccoli aghi bianchi insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool che fondono a 235°.

In una prossima nota, comunicherò gli altri risultati che ho ottenuto.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

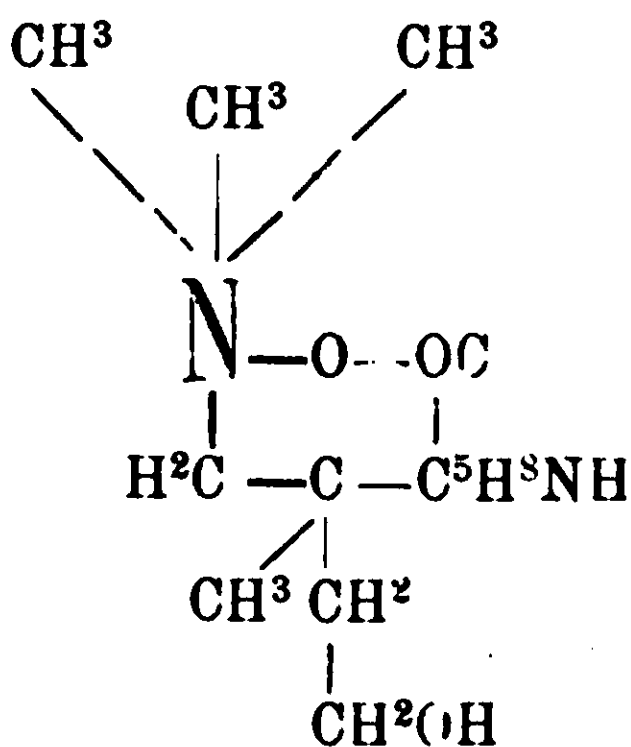
Sulla crisantemina;

nota di FRANCESCO MARINO-ZUCO.

(Giunta il 3 aprile 1895).

In una precedente Memoria [1] io dimostrai come nei fiori di Chrysantemum cinerariaefolium, o pyretrum cinerariaefolium, esiste un alcaloide che io chiamai crisantemina e che ha per formola grezza $C^{14}H^{28}N^2O^3$.

A questo alcaloide, in base al suo comportamento chimico ed ai suoi prodotti di decomposizione, ho allora assegnato la seguente formola di costituzione:

```
CH3         CH3
  \   CH3   /
   \   |   /
    \  |  /
      N—O——OC
      |    |
    H2C —C —C5H8NH
        /|
     CH3 CH2
         |
         CH2OH
```

Questa formola rappresentava esattamente il risultato dei miei studi già eseguiti sopra questo alcaloide, che io brevemente riassumo.

Esistono nella crisantemina due atomi di azoto, di cui uno sotto forma di trimetilammonio e l'altro di azoto piperidinico. Esiste inoltre un gruppo alcoolico primario, il quale per ossidazione si trasforma fucilmente in gruppo carbossilico passando in tal modo dalla crisantemina alla ossicrisantemina.

Se si considera la decomposizione che questo alcaloide subisce per l'azione dell'acqua, per cui si ottengono amilglicol., acido piperidincarbonico e trimetilammina, si può certamente ritenere essere desso una vera betaina, nella quale ad una valenza

[1] Gazz. chim. t. XXI, f. VI.

dell'azoto ammonico è legato un radicale complesso d'acido, cioè, ossiamilpiperidincarbonico.

Nella menzionata Memoria io dimostrava inoltre come il gruppo amilico non poteva essere certamente quello a catena normale, etanteehè per l'azione della potassa sulla crisantemina si ottengono come prodotti di decomposizione, trimetilammina, acido piperidincarbonico e l'acido γ-ossibutirrico di Saytzeff (1) e Frühling (2) che fu da me, per ossidazione trasformato in acido succinico.

Nella citata Memoria io cercai ancora di dimostrare oome la crisantemina, quantunque fosse una betaina piridica pur nondimeno si allontanava affatto per le sue proprietà da questo gruppo betainico, rassomigliando maggiormente alle betaine grasse come la trimetilglicina È per questo suo comportamento che lo studio di questo alcaloide si rende abbastanza difficile, stantechè gli ossidanti diversi, ed impiegati anche in diversissime condizioni, o si limitano soltanto a trasformare questo alcaloide in ossicrisantemina, o agiscono energicamente dando anidride carbonica, acqua ed ammoniaca, senza aver potuto sinora limitare per nulla la reazione, sia che si agisca cogli ossidanti in soluzione acida, sia in soluzione alcalina.

Difficilissima ancora riesce la disidrogenazione del gruppo piperidinico, ed io ebbi costantemente dei risultati infruttuosi sia con mezzi energici che con quelli blandi. Mentre, con le basi piperidiniche, si riesce quasi sempre a levare l'idrogeno coi metodi di Tafel (3) o di Peratoner (4), colla crisantemina invece non si ottiene nessun risultato tuttochè io abbia ripetutamente esperimentato i suddetti metodi. Questa resistenza agli ossidanti e questa difficoltà di levare l'idrogeno piperidinico, riavvicina sempre più questo alcaloide alle vere betaine grasse.

La decomposizione però che subisce la crisantemina per l'azione dell'acido jodidrico concentrato, reazione di cui mi occupo nella presente Nota, serve a chiarire molto la costituzione di questo alcaloide.

La crisantemina si scioglie completamente nell'acido jodidrico

(1) Ann. Ch. und Ph. 95, p. 273

(2) Monatshefte für Chemie, 1882, p. 703.

(3) Berichte, t. XIV, p. 1619.

(4) Gazz. chim. 1892, p. 567.

concentratissimo e dalla soluzione, anche dopo prolungata ebollizione, si riottiene l'alcaloide inalterato.

Però se la soluzione di crisantemina nell'acido jodidrico concentratissimo si pone a distillare fino a che la maggior parte di acido jodidrico sia stato scacciato e si continua a riscaldare il residuo fino a che un termometro, il cui bulbo pesca dentro il liquido, segni 150°, quando il liquido arriva a questa temperatura e vi si mantiene per qualche tempo, si osserva uno spumeggiamento, cessato il quale, il residuo della storta non contiene più traccia di crisantemina. La crisantemina per l'azione dell'acido jodidrico si è decomposta in joduro di tetrametilammonio, in jodidrato dell'acido metilpiperidincarbonico, joduro di metile e di etile.

L'apparecchio che serve per questa reazione è il seguente:

Una piccola storta tubulata, munita di termometro, è riscaldata a bagno d'olio: l'allunga di questa storta è munita di manicotto che serve da refrigerante: essa comunica, mediante un tappo di cautchouc a due fori, con un piccolo pallone contenente del fosforo rosso e mantenuto in un bagno ad acqua. Per il secondo foro vi si connette un refrigerante ascendente, il quale a sua volta comunica con un serpentino mantenuto costantemente pieno di acqua ghiacciata: a questo serpentino si connette un piccolo pallone, anch'esso mantenuto in acqua ghiacciata. Tanto il bagno del primo palloncino quanto i due refrigeranti, contengono dell'acqua calda alla temperatura di 80° durante tutta l'operazione.

Dieci grammi di crisantemina purissima e secca sono sciolti in circa cinquanta cc. di acido jodidrico fumante e la soluzione vien messa dentro la storta, situando il termometro in modo che il bulbo arrivi quasi al fondo di essa. Si comincia a distillare l'eccesso di acido jodidrico e si cura che l'acqua dei refrigeranti del primo palloncino sia mantenuta a 80°; quando il termometro segna 150° s'incomincia ad osservare nella storta uno spumeggiamento e contemporaneamente si condensano dal serpentino, mantenuto costantemente freddo con acqua ghiacciata, delle goccette oleose molto più pesanti dell'acqua, che ingialliscono alla luce: quando cessano di venire altre goccioline dal serpentino, allora cessa lo spumeggiamento e l'operazione è finita.

Bisogna, per la buona riuscita dell'operazione, che il riscaldamento col bagno ad olio sia regolato in modo che la temperatura

oscilli soltanto fra i 150 e 160° senza essere mai superata: quando si ottempera a questa condizione, lo spumeggiamento avviene regolarissimo ed il rendimento dei prodotti è molto alto.

Finita l'operazione rimane nella storta un residuo bruno molle, il quale è ripreso con acqua bollente dove si scioglie quasi completamente, lasciando poco residuo carbonoso insoluto. In questo liquido acquoso di color rosso scuro si fa gorgogliare un po' di anidride solforosa, e quindi si aggiunge nel liquido molto diluito e freddo a poco per volta del joduro di bismuto e potassio.

Si forma subito un precipitato fioccoso, pesante, di color rosso cinabro, il quale a poco per volta diventa cristallino: si filtra alla pompa e si lava completamente con acqua distillata. Questo precipitato si sospende poi dentro l'acqua e si decompone con l'idrogeno solforato. La soluzione jodidrica che si ottiene si tratta con cloruro di argento, allo scopo di eliminare tutto l' acido jodidrico libero e combinato, e la soluzione del cloruro si decolora, se è necessario, con un po' di carbone animale e si svapora a bagno maria a secchezza.

Il cloruro che si ottiene è cristallino, deliquescente, solubile in alcool assoluto, e trattato con soluzione diluita di idrato potassico non dà odore di trimetilammina. La soluzione del cloruro trattata con cloruro d'oro ha dato un precipitato giallo, cristallino, pesante, pochissimo solubile nell'acqua e nell'acido cloridrico anche concentrato. Non contiene acqua di cristallizzazione e per graduale calcinazione dà prima odore marcatamente alcoolico e poi odore di trimetilammina.

Le analisi del sale di oro hanno dato:
Gr. 0,6122 di sale d'oro diedero di CO^2 gr. 0,2556, di H^2O gr. 0,1658.
Gr. 0,1920 di sale di oro diedero di Au gr. 0,0908.

	trovato %	calcolato per $C^4H^{12}NCl \cdot AuCl^3$
C	11,39	11,64
H	3,01	2,91
Au	47,29	47,59

Una parte di sale di oro fu decomposta con l'idrogeno solforato ed il cloruro riottenuto, trattato con cloruro di platino, ha dato

un cloroplatinato poco solubile neil' acqua fredda, molto solubile invece nell'acqua bollente, dalla quale per raffreddamento cristallizza in ottaedri regolari. Anche questo cloroplatinato, gradatamente calcinato, dà prima odore netto di alcool metilico e poi odore di trimetilammina.

Gr. 0,2199 di sale di platino hanno dato di platino gr. 0,0775.

	trovato %	calcolato per $(C^4H^{12}NCl)^2PtCl^4$
Pt	35,24	35,31

Le acque madri, da cui fu separato il composto bismutico di tetrametilammonio, furono saturate di idrogeno solforato e, separato il solfuro di bismuto, il liquido fu trattato con un eccesso di idrato di piombo, allo scopo di eliminare l' acido jodidrico contenuto nel liquido, completando quindi la eliminazione di quest'acido mediante una piccola quantità di ossido umido di argento. Il liquido quindi fortemente alcalino, sbarazzato in tal modo dall'acido jodidrico libero e combinato, fu soprassaturato di anidride carbonica e poscia evaporato a secchezza a bagno-maria.

Il residuo secco è ripreso con alcool assoluto che lascia indisciolto tutto il carbonato potassico formatosi: la soluzione alcoolica, abbastanza colorata in giallo bruno, evaporata a secchezza lascia un residuo sciropposo, solubilissimo nell'acqua. La soluzione acquosa di questo residuo si acidifica leggermente con acido cloridrico, si fa bollire con carbone animale fino a decolorazione e quindi si filtra e, quando il liquido è freddo, si tratta con un leggero eccesso di cloruro d'oro.

L'aggiunta di cloruro d'oro non dà luogo ad alcun precipitato, però se la soluzione si fa lentamente evaporare in un ambiente secco, a poco per volta incomincia a comparire in seno al liquido delle punte cristalline, finchè tutto il residuo si rapprende in una massa di bei cristalli giallo-rossi duri e prismatici. Si separa e si lava con poca acqua questo sale d' oro, si scioglie di nuovo nell' acqua e si fa nuovamente cristallizzare come sopra. Si ottiene così un sale di bello aspetto di color giallo d' oro carico in bei cristalli duri e prismatici, abbastanza solubile nell' acqua fredda, solubilissimo in quella calda: fonde a 130° in un liquido rosso-bruno senza decomposizione.

Questo sale d'oro non contiene acqua di cristallizzazione :

I. gr. 0,6405 di sale d'oro hanno dato di CO^2 gr. 0,4097 e di Aq. gr. 0,1895.

II. gr. 0,6662 di sale d'oro hanno dato di CO^2 gr. 0,4284 e di Aq. gr. 0,1900.

I. gr. 0,2886 di sale d'oro hanno dato di Au gr. 0,1171.

II. gr. 0,3664 di sale d'oro hanno dato di Au gr. 0,1488.

	trovato %		media	calcolato per
	I.	II.		$C^7H^{13}O^2NHClAuCl^3$
C	17,44	17,53	17,48	17,42
H	3,28	3,16	3,22	2,93
Au	40,58	40,61	40,59	40,68

Una parte di sale d' oro di quest' acido metilpiperidincarbonico fu decomposto con idrogeno solforato ed il cloridrato ottenuto si presenta sotto forma di una massa sciropposa che tenuta per molto tempo nel vuoto sopra l' acido solforico, diventa cristallina; però appena in contatto coll'aria cade rapidamente in deliquescenza.

Il liquido distillato che si è raccolto dal serpentino mantenuto freddo coll'acqua ghiacciata si presenta sotto forma di un liquido oleoso, pesante, insolubile nell'acqua dalla quale si depone subito al fondo; è di odore cho ricorda gli joduri alcoolici di etile e metile : appena ottenuto è completamente incoloro, però appena lasciato un pochino alla luce si colora subito in giallo, ha una forte tensione di vapore e svapora rapidamente se si lascia in vaso aperto. Questo liquido riunito insieme da diverse preparazioni nella quantità di circa 40 cc., fu sottoposto ad una distillazione frazionata: esso bolle fra i 42 e 70°. Raccolte le prime porzioni che distillano fra i 44 e 50° e quelle che bollono fra i 68 e 70°, e rifrazionando di nuovo queste due porzioni, ho potuto infine ottenere due liquidi mobilissimi, dei quali uno bolliva a 44°,5 e l'altro a 72°. Prese le densità di vapore di questi due liquidi, si ottennero i seguenti risultati :

Gr. 0,1591 di liquido bollente a 44°,5 hanno dato :

V aria 26,85; T 21°,5; H 752°,5; V a 0° e 760 mm. = 24,07.

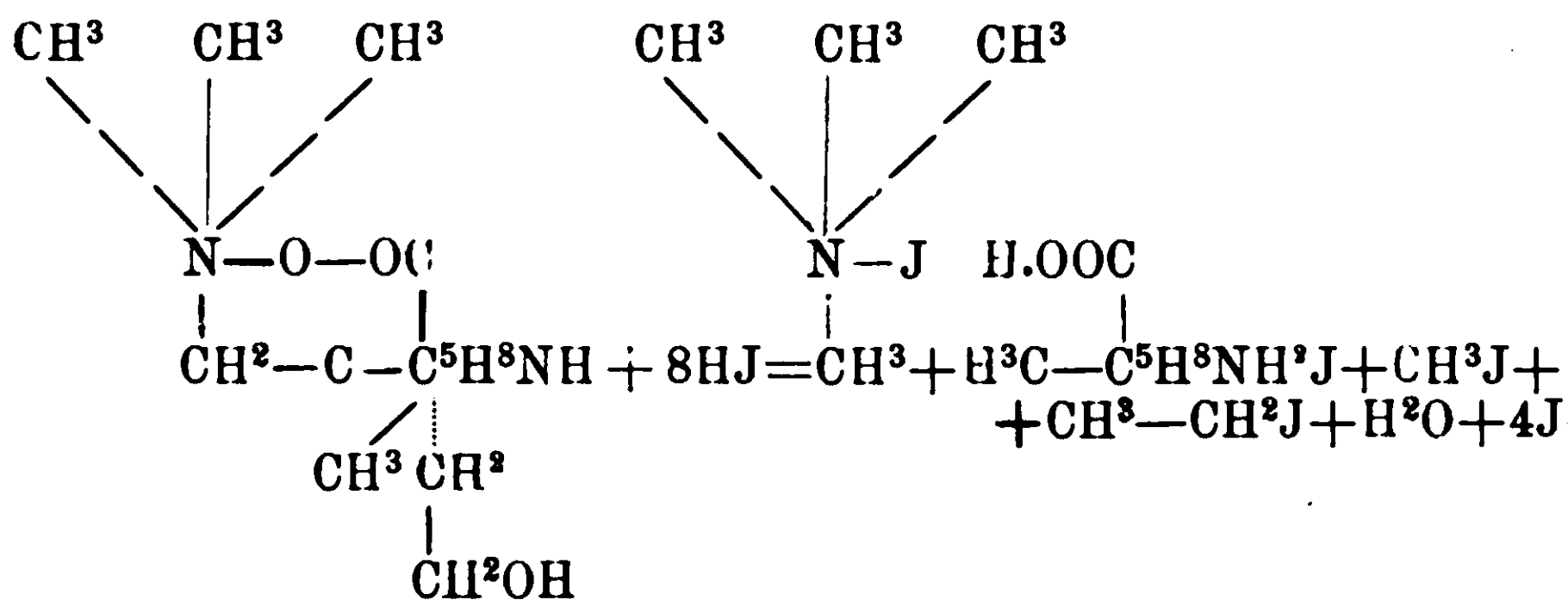
densità teovata	calcolata per CH^3J
5,04	4,91

Gr. 0,1168 di liquido bollente a 72° baano dato:

V aria=18,7; T=21,5; H=752,5; V a 0° e 760 mm.=16,76.

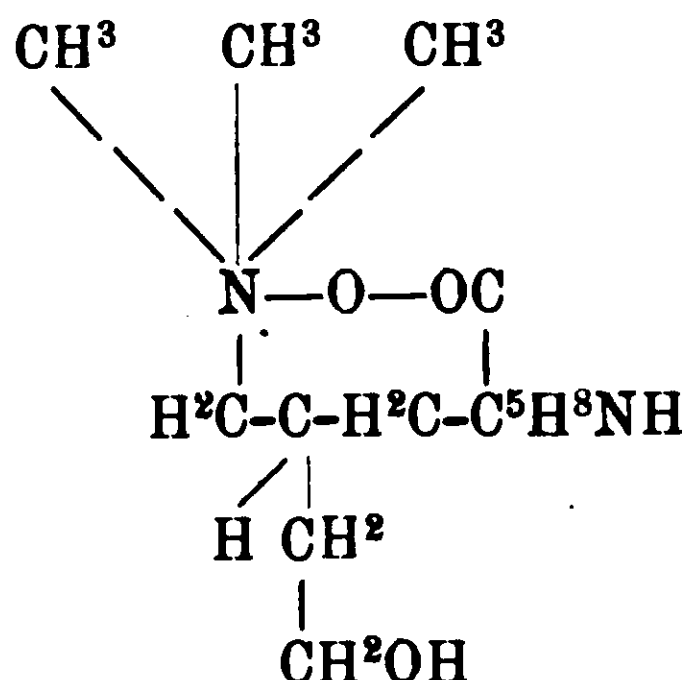
densità trovata	calcolata per $C^2H\,J$
5,38	5,40

Dai risultati ottenuti dalle esperienze avanti descritte si desume che la crisantemina per l'azione dell'acido jodidrico nelle descritte condizioni si scinde in joduro di tetrametilammonio, in jodidrato dell'acido metilpiperidincarbonico, in joduro di etile e joduro di metile, secondo la seguente equazione:

```
CH³   CH³  CH³            CH³   CH³  CH³
  \    |   /                \    |   /
   \   |  /                  \   |  /
    \  | /                    \  | /
     N—O—OC                     N—J   H.OOC
     |    |                     |      |
     CH²—C—C⁵H⁸NH + 8HJ = CH³ + H³C—C⁵H⁸NH²J + CH³J +
         /:                        + CH³—CH²J + H²O + 4J
      CH³ CH²
           |
          CH²OH
```

Questa decomposizione della crisantemina, mentre dimostra evidentemente la presenza di un gruppo trimetilammonico ed il legame di esso ad un metile della catena grassa, serve altresì a chiarire la costituzione della catena isoamilica. La dimostrazione di una catena derivante dal dimetiletilmetano saldata ad un gruppo piperidinico chiarisce completamente la reazione che la crisantemina subisce per l'azione dell'idrato potassico da me descritta nella Memoria citata, per cui si ottiene trimetilammina, acido piperidincarbonico o l'acido γ-ossibutirrico di Saytzeff e Frübling.

La reazione quindi sopradescritta non solo conferma, ma avvalora sempre più la formola che io ho già assegnata alla crisantemina. Risultandomi però da ripetute esperienze che la crieantemina

è completamente inattiva alla luce polarizzata, io preferisco dare ad essa la formola seguente :

```
CH³  CH³  CH³
  \   |   /
   \  |  /
    \ | /
     N—O—OC
     |    |
  H²C-C-H²C-C⁵H⁸NH
     /|
    H CH²
      |
      CH²OH
```

la quale, mentre spiega ugualmente bene tutte le reazioni della crisantemina, nello stesso tempo chiarisce ancora meglio il comportamento dell'alcaloide stesso.

Io sto continuando lo studio di questo alcaloide, e le ricerche sopratutto su questo nuovo acido ottenuto metilpiperidincarbonico, arrecheranno certamente nuova luce alla costituzione della crisantemina.

Genova. Gabinetto di Chimica farmaceutica. Marzo 1895.

Sopra gli alcaloidi della cannabis indica e della cannabis sativa;

nota di F. MARINO-ZUCO e G. VIGNOLO.

(*Giunta il 3 aprile 1895*).

La canapa comune o *cannabis sativa*, pianta della famiglia delle urticacee (secondo altri delle cannabacee) rappresenta una specie volgarmente conosciuta per essere estesamente coltivata in Europa sia per le fibre tessili che per i semi oleosi. Nella Persia ed in molte altre regioni dell' Asia cresce spontaneamente, e si coltiva come droga, una pianta assai affine alla precedente chiamata canapa indiana o *cannabis indica*. Per varie ragioni queste due piante

vennero considerate da alcuni come specie distinte [1]. L' altezza minore del fusto, il fogliame più denso, l'abbondante secrezione di resina non essendo però dei caratteri sufficienti a differenziare la *cannabis indica* dalla *cannabis sativa*, la maggior parte dei botanici ammette che queste due piante costituiscano solamente due varietà di una specie unica più o meno modificata dalla coltura e dal clima. Comunque sia è fuor di dubbio che un gran divario esiste nell'attività fisiologica.

Quantunque qualche caso di avvelenamento sia stato attribuito ai semi della *cannabis sativa*, per un 'supposto principio contenuto nel pericarpio dei semi [2], di questa specie non sono conosciute sostanze dotate di segnalata attività. La sola essenza, studiata dal prof. Valente [3], si ritiene possegga deboli proprietà narcotiche alle quali sono dovuti il delirio gaio e le vertigini cui vanno soggetti gli operai che raccolgono la canapa. Recentemente quando già erano in corso queste ricerche, E. Schulze e S. Frankfurt [4] isolarono dai semi la trigonellina e la colina, basi entrambe quasi inattive. Tra le altre sostanze determinate in gran copia [5] nei semi sono poi da annoverarsi : olio grasso, amido, albuminoidi.

La *cannabis indica* giunta a completo sviluppo, cioè dopo la fioritura, possiede una grande efficacia fisiologica. A cagione delle specialissime proprietà inebbrianti e narcotiche, gli Orientali, ed i Maomettani in specie, fanno da remoti tempi gran consumo di canapa indiana e con essa compongono una quantità svariatissima di preparati chiamati senz'altro col nome di *haschisch*. In commercio si distinguono con differenti denominazioni varie qualità di droga [6]. Essenzialmente però la canapa indiana è costituita dalle cime fiorite e fruttificate delle piante femminee, alle quali non sia stata tolta la resina. Sebbene gli effetti straordinarii della canapa indiana

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie. Suppl. I, 15 October 1891. F. A. Flückiger et D. Hanbury, " Histoire des Drogues „. Paris 1878.

(2) Ch. Cornevin, " Des plantes vénéneuses et des empoisonnements quell'elles déterminent „. Paris 1887.

(3) L. Valente, " Sopra l'essenza di cannabis sativa „. Gazzetta chimica italiana, X, XI, 1880-1881.

(4) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1894, 769.

(5) F. A. Flückiger, " Elementi di Farmacognosia „, pag. 40, Torino 1886.

(6) F. A. Flückiger e D. Hanbury, opera citata.

siano conosciuti in Europa dal principio del secolo (1) e sieno stati continuamente utilizzati anche a scopo terapeutico, pure le conoscenze intorno ai principii attivi di questa pianta sono ancora assai limitate.

I primi lavori sulla *cannabis indica* si debbono ad O'Shaughnessy di Calcutta nel 1838 (2). I fratelli M. T. e H. Smith di Edimburgo, nel 1846 (3), isolarono una resina speciale dotata di attive proprietà. Personne, dopo di loro, determinò nell' olio essenziale due idrocarburi: il cannabene e l'idrocannabene (4). Dalla resina preparata dai fratelli Smith, Bólas e Francis (5) ottennero per ossidazione una sostanza cristallizzata, l' ossicannabina. Collo stesso metodo non riuscì però al Flückiger di riaverla. Nel 1876 Presbraschensky (6) in un saggio di canapa della China estrasse un alcaloide che identificò per nicotina. Un anno più tardi però il Dragendorff asserì che la droga studiata dal Presbraschensky era mescolata a tabacco (7). L. Siebold e T. Bradbury (8) nel 1881 da dieci libbre di canapa indiana estrassero una piccolissima quantità di alcaloide volatile che chiamarono cannabinina, ed espressero la congettura che la pianta dovesse contenere diversi alcaloidi. Ricerche degne di nota sono quelle eseguite da Matthew-Hay (9) nel 1883. Questo autore, isolata dalla *cannabis indica* una sostanza alcaloidica, (solubile nell'alcool e nell'acqua, difficilmente nell'etere e nel cloroformio), la trasforma poi in solfato, il quale è solubile solamente in parte nell'alcool. La frazione di solfato che si scioglie nell'alcool è ridotta quindi in cloridrato, e la soluzione alcalinizzata estratta con etere. Per evaporazione spontanea del solvente ricava così un alcaloide che iniettato sotto la cute si comporta

(1) F. A. Flückiger e D. Hanbury, opera citata.

(2) O'Shaughnessy, " On the preparation of the indian Hemp or Gunjalk ". Calcutta 1839, et Bengal Dispensatory. Calcutta 1842, 579, 604.

(3) Pharm. Journal, 1847, VI, 171.

(4) Journal de Pharmacie et de Chimie, 1857, XXXI, 48; e Jahresbericht de Caustatt. 1857, I, 28.

(5) Chemical News 1871, XXIV, 77 e Flückiger, Hanbury. Opera citata, vol. II, 287.

(6) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, 1 Dic. 1876.

(7) È cosa nota che in Oriente la canapa indiana viene fumata sia sola, sia in unione al tabacco.

(8) Chemisches Centralblatt, 1888, pag. 667.

(9) Pharmac. Journal and Transactions, 1883, June; e Pharm. Centralb. 24, 408-9.

analogamente alla stricnina. La soluzione acquosa di questo alcaloide precipita coi reattivi generali, non dà però la reazione caratteristica col bicromato e l'acido solforico. Matthew-Hay denominò questo alcaloide tetano-cannabina; ma non potè studiarne la composizione attesa la piccola quantità di droga estratta (1 kg.) e la insufficiente quantità di alcaloide ottenuta. La preparazione della cannabinina isolata da L. Siebold e T. Bradbury venne ripresa nel 1891 con un altro processo da Henry F. Smith [1]; ma egli non indica che reazioni generali di un alcaloide azotato, il quale forma un solfato cristallizzabile dall'alcool. Quest'ultimo dato si accorderebbe con alcuni fatti riferiti in precedenza dal Matthew-Hay. Secondo Jahns infine [2] la tetano-cannabina di Matthew-Hay non esisterebbe, e l'unico alcaloide della *cannabis indica* sarebbe la colina, la quale, con notevolissime oscillazioni, è contenuta fino alla proporzione del 0,1 p. c. nei semi. Egli ammette che nessun altro alcaloide sia stato con sicurezza determinato nella *cannabis indica*, e che nei precedenti lavori sia stato indicata quasi sempre della colina impura. Riguardo poi al tannato di cannabina preparato recentemente da Merck [3] ed alla cannabina pura di Bombelon [4] nulla si conosce che permetta di ritenere queste sostanze come definite e pure. Tutte le altre sostanze ricavate dalla *cannabis indica* si riducono a preparati medicinali come il cannabinone, l'haschisch puro [5] il cannabindone di Kobert [6] ed altri ancora, oppure a principî secondarî in gran parte comuni alla generalità dei vegetali come: clorofilla, acido canapico cristallizzabile [7], olio di canapa.

Lo studio iniziato da qualche tempo sopra le due varietà di *cannabis* ha già condotto uno di noi [8] a riferire sopra l'essenza di *cannabis indica*.

(1) Ap. Z. 6, 454-55 e Chemisches Centralblatt, 1891, 702.

(2) Arch. Pharm. [3], 25, 479-83.– C. Centralblatt, 1887.—I. Guareschi, " Introduzione allo studio degli alcaloidi ", pag. 353. Torino 1892.

(3) Bernhard Fischer, Die neueren Arzneimittel ". Berlin 1889.

(4) Alcuni autori scrivono : Bourbelon.

(5) B. Fischer, op. citata.

(6) Journal de Pharmacie et de Chimie. Oct. 1894.

(7) B. Fischer, op. cit.

(8) G. Vignolo, " Sull'essenza di cannabis indica ". Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, Vol. III, 1894 e Gazz. chim. t. XXV, I, 110.

Nella presente Nota sono esposti i risultati in ordine alla determinazione degli alcaloidi.

Della *cannabis indica* vennero studiate le cime fiorite e fruttificate di provenienza diversa. Della *cannabis sativa* si studiarono separatamente i semi e le cime espressamente disseccate e raccolte nel Veneto. Queste cime si ebbero tagliandole dal fusto, prima della fruttificazione della pianta, per una lunghezza di circa 50 centimetri.

Per l' estrazione degli alcaloidi, fatta particolare considerazione al rendimento, il quale in ogni caso è sempre piccolo, e tenuto conto del fatto che i solventi estraggono solo piccolissime quantità di sostanze basiche, dopo svariate prove, fu adottato il metodo seguente come più semplice e pratico.

In un'ampia caldaia di rame stagnato si pongono a macerare le cime di canapa nell' acqua e dopo circa dodici ore, acidificata la massa con acido solforico, si sottopone a prolungata bollitura, agitando ad intervalli, finchè la droga sia ridotta in poltiglia omogenea. Si filtra il liquido per tela e si spreme al torchio il residuo. Si rinnova l'estrazione con acqua acidulata e quindi i liquidi filtrati riuniti si sottopongono ad una lenta evaporazione, decantando ad ogni occorrenza il liquido dal redimento di sali inorganici che si vanno deponendo [1]: si sospende io svaporamento quando l'estratto acquista una consistenza di denso sciroppo, e allora la massa viene ripresa con una quantità conveniente di acqua e decolorata con carbone animale.

Il filtrato quasi incoloro, dopo la neutralizzazione della maggior parte di acido libero mediante soda caustica, si tratta con soluzione

[1] In tutte le prime operazioni eseguite i liquidi di estrazione venivano prima sottoposti ail'azione dell'acetato basico di piombo. Siccome però in altre prove di saggio si potè accertare che anche sonza l'uso di questo reattivo, Il rendimento in cloridrato greggio era presso a poco costante per quantità e conservava gli stessi caratteri, così questo laborioso trattamento fu tralasciato per l'estrazione delle cime di *cannabis indica* e della *cannabis sativa*: queste ultime specialmente dànno liquidi poveri di sostanze estrattive. Per l'estrazione invece dei semi di *cannabis sativa,* attesa l' abbondanza di tali sostanze, si dovetto necessariamente conservare il trattamento coli' acetato basico. Dopo aver eliminato l' olio, separato per lunga ebollizione con acqua dai semi contusi, si neutralizzava l' eccesso dell' acido con carbonato di piombo e quindi si trattava a freddo con la quantità necessaria di acetato. Si spiombavano in seguito i liquidi con l' idrogeno solforato oppure con acido solforico diluito, curando che per evaporazione prolungata, interrotta di quando in quando con nuove aggiunte di acqua, tutto l'acido acetico fosse eliminato completamente.

di joduro di bismuto e potassio. Questo reattivo produce immediatamente un precipitato abbondante e fioccoso, che agitato a lungo, assume forma cristallina e color rosso cupo. Dopo parecchie ore di riposo si filtra il precipitato alla pompa e si lava ripetutamente, quindi si sospende nell'acqua e si sottopone all' azione prolungata dell'acido solfidrico sino a completa decomposizione del sale. Eliminato il solfuro di bismuto, la soluzione contenente gli jodidrati delle basi si tratta a freddo con idrato di piombo, ben lavato, fino a reazione leggermente alcalina. Il filtrato si tratta a bagno maria con eccesso di cloruro di argento oppure con ossido di argento umido. Acidificata, quando occorra, con acido cloridrico, la soluzione si decolora con carbone animale e si porta a secco a bagno maria procurando di eliminare l'eccesso di acido cloridrico.

Si ottiene così nn residuo, che dopo disseccamento nel vuoto, si presenta sotto forma di una massa cristallina, deliquescentissima e leggermente brunastra. La purificazione di questo cloridrato greggio fu completa precipitando gli alcaloidi di esso allo stato di cloroaurato, decomponendo quindi il sale d' oro coll' idrogeno solforato e riottenendo in tal modo il cloridrato purissimo.

Questo cloridrato sia che provenga dalla *cannabis indica*, sia dalla *cannabis sativa*, quando è stato disseccato completamente nel vuoto è incoloro, cristallino, deliquescentissimo e dà coi reattivi generali le seguenti reazioni:

Una soluzione moderatamente diluita di cloridrato precipita con la soluzione di jodio jodurato e col reattivo di Mayer. Col reattivo di Dragendorff, le soluzioni anche diluitissime dànno un abbondante precipitato fioccoso, giallo-rosso, che, per agitazione, diventa cristallino e rosso-cinabro. Nelle soluzioni concentrate il sublimato corrosivo produce un abbondante precipitato bianco-cristallino solubile nell'acqua bollente. Coll'acido tannico si ottiene un precipitato bianco solubile a caldo; il precipitato è solubile ancora nell'ammoniaca e negli acidi diluiti. Il cloruro di platino non produce precipitato nelle soluzioni acquose, ma dà invece un sale giallo, cristallino colle soluzioni alcooliche. Il cloruro d' oro dà colle soluzioni anche diluite un cloroaurato giallo, cristallino, abbastanza solubile nell'acqua bollente.

Oltre al cloridrato fu tentata la preparazione di altri sali come il nitrato ed il solfato; ma essi, presentandosi in una massa sciroppposa, cristallizzano con più difficoltà del cloridrato stesso.

La quantità di alcaloide che si ottiene dall'estrazione tanto della canapa indiana che della nostrana, è sempre piccolissima: dopo ripetute estrazioni possiamo ritenere che la quantità media di alcaloide ottenuta per 50 Kg. di pianta secca non supera i 4 o 5 grammi.

Importante è l'azione fisiologica del cloridrato descritto.

Per il cloridrato ottenuto tanto dai semi che dalle cime della *cannabis sativa* l' azione fisiologica è quasi nulla. Il fatto più importante che si osserva nelle rane è una temporanea depressione dell'attività cardiaca.

Col cloridrato invece ottenuto dalla *cannabis indica* si hanno effetti notevolissimi e segnatamente un' azione violenta sul cuore. Preparato infatti espressamente il cloridrato da 100 grammi di droga e portato il volume del liquido a cc. 1,5, si ebbero i seguenti risultati sopra le rane preparate col cuore a nudo. Per iniezione di $^1/_2$ cc. di soluzione, dopo l'intervallo di due minuti, le pulsazioni si abbassano da 60 a 40 e vanno quindi rapidamente diminuendo fino ad avere l' arresto completo del cuore dopo 7 minuti. Contemporaneamente al ralleutamento delle pulsazioni si nota grande dilatazione della pupilla ed opistotono. In una seconda esperienza per soli $^2/_{10}$ di cc. di detta soluzione le pulsazioni si abbassano dopo due minuti da 64 a 40, e dopo altri sette il cuore cessa completamente di battere. Tenuto conto che la quantità di alcaloide contenuta nelle canape è piccolissima, come fu avanti dimostrato, e che la quantità di droga estratta per l'esame fisiologico è anche essa relativamente molto piccola, si può dedurre che certamente gli effetti tanto velenosi dell' estratto siano dovuti, più che alla quantità di alcaloide in esso contenuto, alla grande energia dell'alcaloide stesso.

Dallo studio ulteriore essendosi potuto accertare che il cloridrato in esame era sempre un miscuglio complesso di diverse basi, si dovette procedere a differenti metodi di frazionamento che noi partitamente descriveremo. E quantanque le analisi che noi presentiamo non sian sempre analiticamente perfette, pur nondimeno esse servono sempre bene a risolvere il nostro problema, quàndo si tien conto della piccola quantità di base contenuta nella droga e del genere di alcaloidi che compongono questo miscuglio complesso.

Preparazione pratica dell'acido tioacetico e suo uso in tossicologia;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 4 aprile 1895*).

Per chi si è occupato di ricerche tossicologiche riguardanti la ricerca dell' arsenico e dell' antimonio sa quante e quali sieno le precauzioni da prendersi prima di dover affermare se in un dato liquido si trovino i menzionati veleni.

Avere una corrente d' idrogeno solforato che per la durata di molte ore non lasci il dubbio d' introdurre nel liquido tracce di arsenico è stato sempre uno dei punti più imbarazzanti del tossicologo.

Alcuni come sappiamo, consigliano di preparare il solfuro ferroso con solfo e ferro precedentemente purificati; ma non sempre lo scopo è raggiunto e la vera sicurezza della purità del reattivo non esiste; difatti potremo fare la prova in bianco coll'apparecchio di Marsch; ma naturalmente tale prova viene eseguita su d'una piccola quantità e di ferro e di solfo e non avere macchie arsenicali in queste condizioni, non vuol dire che tali corpi sieno assolutamente esenti di traccie di arsenico, perchè quando si fa passare la corrente di idrogeno solforato (alle volte per giornate intere) mettiamo in reazione quantità relativamente grandi di solfuro ferroso e di acido solforico e fare le prove in bianco su di esse sarebbe cosa che recherebbe serii inconvenienti.

E per le ragioni sovraindicate non danno al tossicologo garanzia perfetta nè il solfuro di antimonio oppure quello di calcio o di bario.

Ora io propongo un metodo che oltre garantire la purezza del reattivo ha il vantaggio di precipitare in soli cinque minuti l'arsenico e l'antimonio come solfuri e ciò mediante l'acido tioacetico.

Poco tempo fa R. Schiff e N. Tarugi [1] pubblicarono una memoria " sulla sostituzione dell' acido tioacetico all' idrogeno solfo-

[1] R. Schiff e N. Tarugi, " Esclusione dell'idrogeno solforato dell'analisi qualitativa „. Gazz. chim. ital. t. XXIV, parte II, 1894.

rato „ nell'analisi ordinarie adempiendo così al desiderio generale dei chimici di potere fare a meno dell'acido solfidrico di cui sono noti gli inconvenienti e i disturbi.

L'acido tioacetico si decompone coll'acido cloridrico a caldo con sviluppo di idrogeno solforato nascente e attivissimo senza deposito di solfo. Questo nuovo metodo come fù detto nella citata memoria è già in uso in questo laboratorio e per i venticinque giovani che vi si esercitano sono aboliti tutti i generatori di idrogeno solforato con non poco sollievo dei nostri polmoni e con gran vantaggio di tempo, giacchè la celerità e la completezza con cui avvengono le precipitazioni ordinariamente considerate come difficili e laboriose, sono sorprendenti.

Il reattivo CH^3COSH.

L'acido tioacetico è un liquido che bolle tra 90-95^0 d' un color giallino e d'un odore che ricorda l'acido acetico e l' idrogeno solforato.

Nella letteratura chimica si citano varii modi di preparazioni; Jaquemin e Volsemann (1) lo preparano dal cloruro di acetile e solfidrato potassico. Fröhde (2) lo prepara scaldando l' acetato di piombo con iposolfito di sodio disidratato; mentre questo metodo sembrerebbe il più adatto per la preparazione pratica debbo invece confessare che da resultati infelicissimi e posso dire che seguendo questo metodo non sono riuscito ad ottenere quantità apprezzabili di acido tioacetico.

L'altro metodo è quello di far reagire il pentasolfuro di fosforo con l'acido acetico glaciale nei rapporti circa teorici, cioè di 300 gr. di pentasolfuro e 108 di acido acetico (3). Fra i metodi certo è il migliore; ma non è scevro di inconveniente sia per la rendita di prodotto come per il procedimento di preparazione. Quando si prepara l' acido tioacetico col metodo del pentasolfuro di fosforo indicato da Kekulé e Linneman (4) bisogna usare qrande precauzione

(1) Jaqnemin e Volsemann, J. 1859, 854.
(2) Fröhde, Z. 1866, 548.
(3) Kekulé e Linneman, A. 123, 278.
(4) Idem.

nel riscaldare, perchè iniziata la reazione questo procede istantaneamente e mentre distilla l'acido tioacetico la massa dentro il pallone subitamente rigonfia in forma di spugna voluminosissima nera che riempie ed esce fuori dai palloni impiegati. I citati autori e i libri dicono di usare palloni di una capacità tre o quattro volte maggiore del volume che può occupare la mescolanza di pentasolfuro con l'acido acetico; ma questa avvortezza vale solamente per piccole preparazioni e posso affermare dalle molteplici esperienze eseguite che per la preparazione dell'acido tioacetico questo metodo è praticamente inapplicabile. Una conseguenza diretta di questo inconveniente è la scarsità di prodotto, giacchè, avvenuto il rigonfiamento e pieno il recipiente non si può continuare a scaldare ed infine perchè impedisce di vedere se quella quantità data di questo solfuro può ancora trasformare altro acido acetico. Un artifizio semplicissimo è bastato per daro al metodo del pentasolfuro tutta quella praticità necessaria, difatti basta mescolarvi dei pezzetti di vetro (circa $^1/_3$ del peso del pentasolfuro impiegato) e la reazione succede lenta e a piacimento si lascia regolare colla fiamma che si avvicina e si allontana dal pallone a misura che si indebolisce o si ravviva la reazione la reazione. Tolto l'inconveniente del rigonfiamento ho potuto vedere che il pentasolfuro di fosforo più ancora convertire in acido tioacetico altre quantità di acido acetico e il massimo di prodotto è stato ottenuto mescolando pesi uguali di pentasolfuro e di acido acetico ottenendo tanto acido tioacetico che presenta più di un terzo dell'acido acetico impiegato.

Debbo far notare poi che in tale preparazione non si debba mai far uso di palloni, giacchè terminata la reazione rimane al fondo del recipiente una crosta così aderente alle pareti che non può essere tolta che a mala pena da soda caustica concentrata e più spesso accade che il pallone è perduto; perciò io faccio uso di fiaschi da 2 litri dove possono benissimo essere introdotti da 400 a 500 gr. di mescolanza e così dopo si può buttare via ogni cosa con poco scapito.

Nei rapporti dunque sovraindicati, previa aggiunta di pezzetti di vetro, si mescolano pentasolfuro e acido acetico in un fiasco, alla cui bocca, già arrotondata alla fiamma, s' aggiusta un tubo aperto d' ambo le parti, il quale a metà di lunghezza porta una branca discendente che deve essere poi connessa col refrigerante;

nell'apertura superiore si adatta un termometro e si scalda lentamente il pallone e a 90-95° distilla l'acido tioacetico che può essere raccolto sino a che il termometro non sia giunto a 100°.

Importantissimo era, dal lato tossicologico, di vedere se l'acido tioacetico così preparato conteneva arsenico derivante dal pentasolfuro di fosforo che in piccola quantità lo contiene sempre.

Esperienze.

Presi due o tre cm³ di questo acido, senza essere ridistillato (2 o 3 cm³ sono più che sufficienti per precipitare le quantità di arsenico che si possono avere in caso di avvelenamento) vengono trattati con acido cloridrico purissimo e concentrato e a questa soluzione messa in una cassula è aggiunta clorato di potassio allo scopo di ossidare l'arsenico si vi fosse stato e lo solfo dell'acido tioacetico. Il liquido filtrato dopo evaporazione fino a secco si tratta con acido solforico concentrato e dopo aver riscaldato fino al principio di vapori di acido solforico si lascia raffreddare. Si esperimenta all'apparecchio di Marsch. Si ottengono spesso delle piccole macchie arsenicali. Allora si distilla un'altra volta l'acido tioacetico raccogliendo quello che passa tra 90-95° e ripetute le esperienze per quanto sia giunto ad impiegare fino a 10 e 15 e 20 cm³ di acido tioacetico non è stato possibile avere la più piccola traccia nè di macchie nè di anelli arsenicali e la corrente d'idrogeno fatta passare per molto tempo attraverso una soluzione di nitrato d'argento, questa è rimasta sempre inalterata.

Venuto poi il dubbio che la quantità di arsenico che passa nell' acido tioacetico nella prima distillazione fosse dipendente dalla maggiore o minore quantità di arsenico contenuta nel pentasolfuro e che io nelle mie prime ricerche avessi avuto la fortuna d' aver da che fare con un pentasolfuro pressochè esente di arsenico, ho voluto ripetere le esperienze aggiungendo appositamente alla mescolanza di pentasolfuro di fosforo e acido acetico forti quantità di anidride arseniosa e di so furo di arsenico.

Ancora in questo caso il primo distillato presentava le medesime tracce di arsenico all'apparecchio di Marsch; ma dopo ridistillazione tra 90-95° l'acido tioacetico era perfettamente puro non contenendo la più piccola traccia nè di arsenico nè di antimonio. Per eccesso di sicurezza si può distillare ancora una terza volta.

La grande sicurezza di questo metodo è basata su la possibilità di fare la prova in bianco con la medesima quantità di reattivo che si usa poi per precipitare l'arsenico, cosa difficile e a parer mio impossibile con gli altri metodi che richiedono chilogrammi di roba per avere correnti d'idrogeno solforato della durata di giornate intere.

Procedimento.

Quando sono state eseguite tutte quelle manipolazioni necessarie per la scomposizione della sostanza organica e siamo giunti al punto di far passare la corrente d'idrogeno solforato, al liquido invece si aggiungono 2 o 3 cm^3 di acido tioacetico e si porta all'ebollizione; allora instantaneamente l'arsenico, sia pure, come si trova sempre, allo stato di acido arsenio precipita e quantitativamente e si può essere sicuri che nel liquido filtrato non vi è più traccia di tale corpo; dopo raffreddamento si filtra e nel liquido filtrato si può provare anche una volta se l'acido tioacetico, dopo aver nuovamente fatto bollire, produce precipitato; ma ciò è difficile perchè dalle mie esperienze risulta che bastano perfino 2 o 3 cm^3 di una soluzione di acido tioacetico in acqua (cui fu aggiunta un po' di ammoniaca per aumentare la solubilità) al 30 $^0/_0$ per precipitare completamente un mezzo grammo di anidride arseniosa; ma in ogni modo è bene aggiungere la detta quantità di acido puro e non diluito.

Il precipitato ottenuto con acido tioacetico, naturalmente colle norme indicate dai metodi ordinarii, viene poi esperimentato all'apparecchio di Marsch.

Por la sicurezza della purità del reattivo e per la celerità della sua azione, giacchè, come sopra ho detto, bastano soli cinque minuti perchè la precipitazione sia completa, credo utile di fermare l'attenzione dei tossicologi su tale reattivo che risponde pienamente all'esigenze della chimica tossicologica.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica. Marzo 1895.

Lord Rayleigh e W. Ramsay.

L' Argo, nuovo componente dell'atmosfera [1];

(Traduzione fatta col consenso degli autori da R. NASINI).

(*Giunta il 28 marzo 1895*).

I. *Derivati dell'azoto di differente provenienza.*

In una Memoria precedente fu mostrato che l'azoto estratto dalle combinazioni chimiche è circa di $^1/_2$ più leggero dell' azoto atmosferico [2].

I valori medi ottenuti per il peso dell'azoto contenuto nel pallone che fu adoperato sono i seguenti :

Dal biossido di azoto	2,3001
Dall'ossido di azoto	2,2990
Dal nitrito di ammonio	2,2987

mentre per l'azoto atmosferico fu trovato :

Dopo trattamento	col rame scaldato,	1892	2,3103
Id.	col ferro id.	1893	2,3100
Id.	coll'idrato di ferro,	1894	2,3102

Per consiglio del Prof. Thorpe furono poi eseguite delle esperienze coll'azoto estratto dall'urea per azione dell'ipobromito sodico. L'ipobromito era stato preparato da prodotti commerciali nelle proporzioni raccomandate per l'analisi dell' urea. La reazione fu sorvegliata e si poteva a volontà regolare lo sviluppo del gas. Nella prima esperienza il gas non fu sottoposto ad altro trattamento che il passaggio lento a traverso della potassa e dell'anidride fosforica,

(1) Il nome di Argo deriva da " Αργον „ che significa inerte, inattivo. In alcune pubblicazioni italiane si è adottato il nome di Argon, ma in realtà noi dobbiamo dire Argo, come si è detto flogisto ecc. ecc.

R. Nasini.

(2) Rayleigh, " On an Anomaly encouentered in Determinations of the Density of Nitrogen Gas-Proc. Roy. Soc. „. Voi. 55, pag. 840. Anno 1894.

ma si vide subito che l' azoto era impuro. Il gas " inerte e inodoro „ attaccava energicamente il mercurio della pompa di Toepler e fu descritto come avente un odore simile a quello dei topi morti. Quanto al peso fu trovato maggiore anche di quello dell' azoto atmosferico. Facendo passare il gas sopra i metalli scaldati esso perdeva in gran parte il cattivo odore e la proprietà di attaccare il mercurio. Per i riempimenti del 6, del 9 e del 18 Giugno il gas traversava un tubo corto scaldato da una lampada Bunsen a apertura piatta, il quale conteneva del filo sottile di rame, quindi passava nel fornello sopra del ferro scaldato al rosso e ripassava poi sull'ossido di rame. Il 19 Giugno furono soppressi i due tubi che stavano nel fornello e si trattò il gas solamente col rame scaldato al rosso. Il resultato medio, ridotto ad essere corrispondente agli altri citati sopra, fu 2,2985.

Non fu possibile senza ricorrere al riscaldamento di impedire l' attacco del mercurio. Anche quando non si impiegava l' urea e l'aria, dopo aver attraversato bolla a bolla la soluzione di ipobrimito, veniva a passare sopra la superficie del mercurio contenuto in un tubo ad U, la superficie stessa veniva rapidamente attaccata.

Sebbene i resultati relativi all'azoto dell'urea presentino un certo interesse dal punto di vista del confronto con quello che si ricava dagli altri composti azotati nondimeno non si raggiungeva lo scopo dovendosi impiegare sempre il trattamento coi metalli scaldati. Del rimanente noi abbiamo trovato che si può, partendo dal nitrito ammonico, preparare, senza ricorrere ai tubi scaldati, dell'azoto il cui peso concorda con quello sopra indicato. È vero però che il gas presenta un leggero odore di ammoniaca, che si può togliere facilmente coll' acido solforico, e, a quel che sembra, di ossidi di azoto. Il resultato medio per tre riempimenti fu di 2,2987.

Si vedrà che malgrado il leggero odore nitroso non ci sono differenze apprezzabili fra le densità dei gas preparati dal nitrito di ammonio con e senza trattamento coi metalli scaldati. Il resultato è interessante in quanto mostra che la concordanza dei numeri ottenuti per l'azoto chimico non dipende dall'avere scaldato al rosso nel processo di purificazione.

I cinque resultati ottenuti per vie più o meno diverse per l'azoto chimico sono i seguenti :

Dal biossido di azoto	2,3001
Dal protossido di azoto	2,2990
Dal nitrito di ammonio purificato al rosso	2,2987
Dall'urea	2,2985
Dal nitrito di ammonio purificato a freddo	2,2987
Medie	2,2990

Questi numeri, come anche quelli sopra indicati per l'azoto atmosferico, debbono essere diminuiti di 0,0006 per la contrazione che subisce il pallone quando ci si fa il vuoto. Moltiplicandoli per il rapporto 2,3108 : 1,2572 si avrà in grammi il peso di un litro di gas. Così, come numeri medi, si trova nelle condizioni normali quale peso di un litro per l'azoto chimico il numero 1,2505, per l'azoto atmosferico il numero 1,2572.

È interessante di comparare la densità dell'azoto ricavato dalle combinazioni chimiche con quella dell' ossigeno. Noi abbiamo: $N_2 : O_2 = 2,2984 : 2,6276 = 0,87471$, cosicchè se $O_2 = 16$, $N_2 = 13,9954$. Perciò, quando si prende in considerazione l'azoto chimico, il rapporto è molto vicino a $\frac{16}{14}$, mentre se ad esso si sostituisce l'azoto atmosferico il rapporto è assai differente da quello dei due numeri interi.

Alla lista scritta sopra si può aggiungere l'azoto preparato con un metodo del tutto differente, il cui peso fu determinato dopo avere isolato il nuovo elemento pesante dell'atmosfera. In questo caso l'azoto fu estratto effettivamente dall'urea per mezzo del magnesio. L'azoto così separato veniva trasformato in ammoniaca per mezzo dell' ipoclorito di calcio. La purificazione si effettuava nel modo ordinario, compreso il passaggio sul rame e sull' ossido di rame scaldati al rosso. Il resultato fu il seguente :

Pallone vuoto, 30 Ottobre, 5 Novembre	2,82313
Pallone pieno, 31 Ottobre	0,52395
Peso del gas	2,29918

Questo numero non differisce che di quantità inapprezzabile da quello medio relativo agli altri resultati (2,2990) ed offre un interesse speciale, giacchè si riferisce ad un gas che prima del trattamento faceva parte dell'atmosfera.

Si può citare qui anche un' altra determinazione, fatta con un altro apparecchio della densità dell'azoto chimico, il quale proveniva dalla medesima origine, dall'azoturo di magnesio, che era stato preparato facendo passare dell'azoto atmosferico sul magnesio scaldato. Esso differiva dall'altro di cui fu detto precedentemente, perchè non era stato sottomesso al trattamento col rame scaldato al rosso. Dopo aver trattato l'azoturo con acqua si distillava l' ammoniaca prodottasi e si raccoglieva sull'acido cloridrico : si svaporava poco a poco la soluzione , si sciogliева il cloruro ammonico secco nell' acqua e la soluzione concentrata si aggiungeva a una soluzione di ipobromito sodico preparato di fresco. Si raccoglieva l'azoto in un gassometro sopra acqua precedentemente bollita in modo da privarla d'aria, almeno parzialmente. L'azoto passava nel pallone vuoto, dopo avere attraversato una soluzione di potassa e due tubi disseccati, uno dei quali conteneva calce sodata e l'altro anidride fosforica.

Alla temperatura di 18°,38 sotto una pressione di 754 mm., cc. 162,643 di questo azoto pesavano gr. 0,18963. Per conseguenza il peso di un litro a 0° e 760 mm. è di gr. 1,2521. Ora il valore medio del peso del litro dell' azoto chimico fu trovato uguale a 1,2505 : si vede dunque che l' azoto chimico estratto dall' azoto atmosferico , senza nessun passaggio sul rame scaldato al rosso, possiede la densità ordinaria.

Si sono fatte anche delle esperienze per dimostrare che l' ammoniaca ottenuta dall'azoturo di magnesio è identica all'ammoniaca ordinaria e non contiene nessun altro composto di carattere basico. A tale scopo si trasformò l' ammoniaca in cloruro di ammonio e si determinò il contenuto in cloro titolando con soluzione di nitrato di argento che alla sua volta era stata titolata con cloruro ammonico puro. La soluzione argentica era di tale concentrazione che 1 cc. precipitava il cloro di gr. 0,001701 di cloruro di ammonio :

1° Il cloruro d'ammonio proveniente dal campione colore arancio dell'azoturo di magnesio conteneva il 66,35 % di cloro.

2° Il cloruro d'ammonio proveniente dall'azoturo di magnesio nerastro conteneva 66,35 $^0/_0$ di cloro.

3° Il cloruro di ammonio proveniente dall'azoturo di magnesio contenente una grande quantità di magnesio non attaccato conteneva il 66,30 $^0/_0$ di cloro.

Prendendo per i pesi atomici dell'idrogeno H=1,0032, dell' azoto N = 14,04 e del cloro Cl = 35,46 , la quantità teorica del cloro contenuto nel cloruro d'ammonio è di 66,27.

Da questi resultati, che cioè l'azoto ricavato dall'azoturo di magnesio ottenuto facendo passare dell'azoto atmosferico sul magnesio scaldato al rosso, ha la densità dell'azoto chimico, e che il cloruro di ammonio preparato dall'azoturo di magnesio contiene sensibilmente la stessa quantità di cloro che il cloruro d' ammonio puro, si può concludere che il magnesio scaldato al rosso non porta via all' azoto atmosferico nessun' altra sostanza capace di formare un composto basico coll'idrogeno.

II. *Ragioni per sospettare nell'aria l' esistenza di un nuovo elemento non ancora scoperto.*

Allorquando fu constatata per la prima volta la differenza dei pesi si cercò naturalmente di spiegarla, ammettendo la presenza di impurezze con sostanze conosciute. La ipotesi più probabile sembrava essere quella che nel gas più leggero potesse esserci contenuto dell'idrogeno malgrado il passaggio sull'ossido di rame scaldato al rosso. Ma poichè introducendo l'idrogeno nel gas più pesante e facendo poi il trattamento con ossido di rame il peso non variava, così questa spiegazione si dovette abbandonare e finalmente apparve evidente che le differenze non potevano spiegarsi colla presenza di nessuna sostanza conosciuta. A questo punto non sembrava improbabile che la leggerezza del gas estratto dalle combinazioni chimiche potesse essere spiegata ammettendo una dissociazione parziale delle molecole di azoto N_2 in atomi isolati. Per provare questa ipotesi si sottoposero le due varietà dei gas all'azione della scarica elettrica silenziosa e il resultato fu che tutte e due conservarono inalterato il loro peso. Ciò era scoraggiante e una nuova esperienza dètte un resultato ancora più nettamente negativo. Le proprietà chimiche dell'azoto sono tali da fare supporre che i suoi

atomi isolati dovrebbero presentare un alto grado di attività e che, anche se da principio si fossero prodotti, la loro esistenza dovrebbe essere molte breve. È da supporsi che essi sparirebbero col lasciare a sè il gas, come vediamo avvenire per l'ozono. In vista di ciò si lasciò in riposo per otto mesi un campione d'azoto preparato chimicamente. Ma dopo questo tempo la densità non presentò nessun aumento e conservò esattamente il valore primitivo.

Considerando come stabilito che l'uno o l'altro doveva essere una mescolanza contenente, a seconda del caso, un componente molto più pesante o molto più leggero dell'azoto dell'aria, noi dovevamo considerare le probabilità relative delle diverse interpretazioni possibili. Mettendo da parte l'ipotesi, già infirmata, di una dissociazione, era difficile di ammettere che il gas di origine chimica potesse essere una mescolanza. Questa supposizione avrebbe condotto all'altra dell'esistenza di due specie di acido nitrico, la quale mal si concilia con i lavori di Stas e di altri scienziati sul peso atomico dell'azoto. La spiegazione più semplice era quella di ammettere l'esistenza di un secondo componente nell'aria da cui si è portato via l'ossigeno, il vapor d'acqua e l'anidride carbonica. La proporzione necessaria non era grande. Se la densità del supposto gas fosse doppia di quella dell'azoto non ce ne vorrebbe che un $^1/_2$ $^0/_0$ in volume; se la densità non fosse che una volta e mezzo di quella dell'azoto, l'1 $^0/_0$ sarebbe ancora sufficiente. Ma accettando, sia pure provvisoriamente questa spiegazione, noi venivamo ad urtare contro la improbabilità che c'è di supporre che un gas che ci circonda da tutte le parti e che si trova in quantità enormi abbia potuto restare per tanto tempo inavvertito.

Il metodo più universalmente applicato per ricercare se un gas è puro od è un miscuglio di componenti di densità diversa è quello della diffusione. È con questo mezzo che il Graham riuscì a effettuare una separazione parziale dell'azoto e dell'ossigeno dell'aria, malgrado la differenza relativamente piccola delle densità. Se l'atmosfera contiene un gas sconosciuto di una densità quale abbiamo supposto, doveva essere possibile di provare il fatto con operazioni eseguite sull'aria sottoposta all'atmolisi. Questa esperienza, sebbene sia stata una delle prime progettate non fu eseguita che molto più tardi (§ 6), quando si furono ottenuti dei resultati che bastavano di per sè a provare che l'atmosfera contiene un gas sin qui sconosciuto.

Ma sebbene il metodo della diffusione fosse capace di risolvere la questione principale, o almeno la prima, esso non ci avrebbe permesso in nessun modo di isolare il nuovo elemento dell'atmosfera ed è perciò che noi abbiamo rivolto primieramente la nostra attenzione sui metodi più strettamente chimici. E qui ci si imponeva la questione di sapere quali erano le prove in favore della dottrina dominante che il residuo inerte, proveniente dall'aria dopo l'eliminazione dell'ossigeno, dell'acqua e dell'acido carbonico, è una sostanza unica.

L'identificazione dell' " aria flogisticata " con il costituente dell'acido nitrico si deve al Cavendish, il metodo del quale consisteva nel fare agire la scintilla elettrica sopra una corta colonna di gas chiuso insieme con potassa nella parte superiore di un tubo ad U rovesciato che si trovava in un bagno a mercurio ([1]).

Dei tentativi per riprodurre l'esperienza del Cavendish nel modo stesso del Cavendish non hanno fatto che accrescere la nostra ammirazione per le sue mirabili ricerche. Lavorando su quantità minime quasi microscopiche di materie e in operazioni che duravano giorni e settimane, egli stabilì uno dei fatti più importanti della chimica. E ciò che è ancora più meraviglioso, egli pone così nettamente come noi e risolve sino ad un certo punto la questione di cui sopra abbiamo discorso. Il passo è così importante che desideriamo di riportarlo per intiero.

" Da quanto ci insegnano le esperienze pubblicate sin qui, della
" parte flogisticata della nostra atmosfera noi sappiamo poco più di
" questo, che essa non diminuisce per azione dell' acqua di calce,
" degli alcali caustici e dell'aria nitrosa, che essa non può più man-
" tenere il fuoco nè la vita negli animali e che il suo peso specifico
" non è molto inferiore a quello dell' aria ordinaria : ora sebbene
" l'acido nitroso unendosi al flogisto si trasformi in aria che possiede
" tutte quelle proprietà e che per conseguenza sia ragionevole di
" supporre che una parte almeno dell'aria flogisticata dell'atmosfera
" sia costituita da questo acido unito al flogisto, nondimeno si può
" dubitare se tutta è di questa specie o se non ci sono in realtà
" più arie differenti che noi riuniamo sotto il nome d'aria flogisti-
" cata. Io ho perciò latto una esperienza per stabilire se una deter-

([1]) " Experiments on Air ". Phil. Trans. 75, pag. 372. Anno 1785.

" minata quantità di aria flogisticata dell'atmosfera poteva essere
" ridotta completamente in acido nitroso o se non rimaneva una
" parte di natura differente che non subiva questo trattamento. Le
" esperienze precedenti risolvono sino a un certo punto la questione
" visto che la più gran parte dell'aria lasciata nel tubo perde la sua
" elasticità; nondimeno poichè una parte rimane non assorbita non
" sembra certo se è o no della stessa natura del resto. Per decidere
" questo punto io ridussi nello stesso modo che precedentemente a
" una piccola frazione del volume iniziale una mescolanza di aria
" deflogisticata e di aria ordinaria. Quindi, per decomporre la mag-
" giore quantità che fosse possibile dell'aria flogisticata che restava
" nel tubo, aggiunsi dell'aria deflogisticata c continuai a far passare
" la scintilla sino a che non si produsse più diminuzione. Avendo
" così condensato il più che potei di aria flogisticata introdussi una
" soluzione di fegato di zolfo per assorbire l'aria deflogisticata, dopo
" di che non restò che una piccola bolla di aria non assorbita, che
" certamente non occupava più di $\frac{1}{120}$ del volume di aria flogisticata
" introdotta nel tubo: se dunque c'è una parte dell'aria flogisticata
" della nostra atmosfera che differisce dal resto, noi possiamo con-
" eludere che essa non rappresenta più della $\frac{1}{120}$ parte della tota-
" lità ".

Sebbene il Cavendish si sia contentato di questo resultato ed abbia lasciato indeciso se il piccolo residuo proveniva dall'aria, lo esperienze che noi esporremo non rendono improbabile che il suo residuo non fosse realmente di una natura differente da quella della massa d'aria flogisticata e non contenesse il gas che adesso chiamiamo argo.

Il Cavendish dà dei numeri da cui è possibile dedurre la velocità di assorbimento dei gas mescolati nella sua esperienza. Essa era circa di un centimetro cubo all'ora ; di questo $^2/_5$ sarebbe di azoto.

III. *Mezzi per fare entrare in combinazione l'azoto libero.*

L'eliminazione dell' azoto dell' aria, allo scopo di riconoscere se si poteva scoprire qualche altro gas, suppone l' impiego di un as-

sorbente. Gli elementi di cui si è constatata la combinazione diretta coll'azoto sono il boro, il silicio, il titanio, il litio, lo stronzio, il bario, il magnesio, l'alluminio, il mercurio e, sotto l'influenza della scarica elettrica, l'idrogeno in presenza di un acido e l'ossigeno in presenza di un alcali. Si sa inoltre che una mescolanza di carbonato di bario e di carbone esercita una azione a temperatura elevata. Tra tutte le sostanze esperimentate si trovò che i migliori resultati erano forniti dal magnesio in nastri. Quando si fa passare dell'azoto sul magnesio scaldato al rosso vivo in un tubo di vetro resistente la combustione comincia con incandescenza all'estremità del tubo da cui entra il gas e progredisce regolarmente sino a che tutto il metallo non sia convertito in azoturo. Con un solo tubo si possono assorbire da 7 a 8 litri di azoto: l'azoturo formatosi è una sostanza porosa di colore arancio sporco.

IV. *Prime esperienze sul passaggio delle scintille in una mescolanza di azoto e di ossigeno in presenza di un alcali.*

Nelle nostre prime esperienze per isolare col metodo del Cavendish il supposto gas noi abbiamo impiegato un rocchetto di Ruhmkorff di media dimensione messo in azione da una batteria di cinque elementi Grove. I gas erano contenuti in un tubo da saggio capovolto sopra una grande quantità di alcali debole e la corrente veniva condotta con fili isolati in tubi di vetro ad U i quali passavano a traverso il liquido che circondava l'apertura del tubo da saggio. Colla batteria e il rocchetto che furono impiegati si trovò che una scintilla o arco relativamente corto, circa di 5 mm., era più favorevole che una scintilla più lunga. Quando i gas mescolati erano nella proporzione teorica la velocità di assorbimento era di circa 30 cc. all'ora, vale a dire trenta volte più rapida di quella che potè ottenere il Cavendish colla macchina elettrica della sua epoca.

Per esempio si partì in una di queste esperienze da 50 cc. di aria. Vi si aggiunse a poco a poco dell'ossigeno sino a che essendo questo in eccesso non si produsse più contrazione sensibile durante un'ora. Il gas rimanente fu allora travasato nella vasca pneumatica in una piccola provetta graduata che stava sul mercurio ed il volume fu trovato essere 1,0 cc., che trattato con pirogallato

alcalino si ridusse a 0,32 cc. Questo piccolo residuo non poteva essere azoto : ciò veniva dimostrato dal fatto che aveva resistito all'azione prolungata della scintilla, sebbene fosse mescolato all'ossigeno nelle proporzioni le più adatte.

Si trasportò allora il residuo nel tubo da saggio, si aggiunsero altri 50 cc. d'aria e si sottopose il tutto insieme con l'ossigeno allo stesso trattamento. Restarono allora 2,2 cc. e dopo l'assorbimento dell'ossigeno 0,76 cc.

Sebbene sembrasse quasi impossibile che questi residui potessero essere costituiti di azoto o di idrogeno, era nondimeno molto naturale di avere qualche preoccupazione dato che la fine dell'esperienza si effettuava in condizioni un po' anormali. Lo spazio era molto ristretto e la temperatura, ed insieme la quantità del vapor d'acqua, molto elevata. Ma ogni dubbio fu tolto da esperienze di confronto, nelle quali la quantità totale d'aria su cui si operava era molto piccola. Così, facendo passare la scintilla durante un'ora e un quarto in un miscuglio di 5 cc. d'aria con 7 cc. d'ossigeno, il residuo fu di 0,47 cc. e dopo assorbimento dell'ossigeno di 0,06 cc. Ripetendo più volte questa esperienza si ottennero simili resultati e così apparve evidente che il residuo finale non dipendeva in nessun modo da ciò che può accadere quando le scintille passano in un volume molto ridotto, *ma che era proporzionale alla quantità d'aria sulla quale si operava.*

Non era possibile di esaminare in modo soddisfacente il residuo che resisteva all'ossidazione, senza accumularne una quantità maggiore. Nondimeno ciò era allora difficile ad ottenersi. Si pensò che la causa di ciò doveva essere probabilmente la solubilità del gas nell'acqua, come poi fu dimostrato. Nondimeno alla fine riuscì a raccoglierne una quantità sufficiente che in un tubo appositamente costruito si sottopose all'azione della scintilla : si vide comparando lo spettro con quello dell'aria nelle stesse condizioni che il gas non era certamente azoto. Da principio appena si potevano vedere le principali righe dell' azoto, ma esse apparivano quando il tubo era stato un'ora o due nell'acqua.

V. *Prime esperienze sull'assorbimento dell'azoto dell'aria per mezzo del magnesio scaldato al rosso.*

Una esperienza preliminare eseguita dal signor Percy Williams

sull'assorbimento dell'azoto atmosferico, privato dell'ossigeno coll'ossido di rame scaldato al rosso, nella quale il gas non passò, ma fu semplicemente mantenuto in contatto del metallo, dètte un residuo della densità 14,88. Questo resultato sebbene non definitivo, pure era incoraggiante: fu fatto un saggio su più larga scala facendo passare e ripassare da un gassometro a un altro dell'azoto atmosferico sul magnesio scaldato al rosso allo scopo di ottenere una forte quantità del gas pesante. In dieci giorni si raccolsero circa 1500 cc. che si fecero passare gradatamente in un gassometro a mercurio, dal quale poi il gas passò sopra calce sodata, anidride fosforica, magnesio al rosso, ossido di rame, calce sodata e anidride fosforica e finalmente in un secondo gassometro a mercurio. Dopo qualche giorno il volume del gas si era ridotto a circa 200 cc. e la sua densità fu trovata uguale a 16,1. Dopo un nuovo assorbimento, pel quale si ebbe ancora riduzione di volume, la densità del residuo era cresciuta sino a 19,09.

Facendo passare la scintilla per diverse ore a traverso una mescolanza di una piccola quantità di questo gas coll'ossigeno se ne ridusse ancora il volume. Ammettendo che questa riduzione fosse dovuta a una nuova eliminazione di azoto si calcolò che la densità del gas rimanente doveva essere di 20,0

Lo spettro del gas della densità 19,09, sebbene presentasse le bande, presentava poi un gran numero di righe non appartenenti allo spettro di nessun elemento conosciuto.

VI. *Dimostrazione della presenza dell'argo nell'aria per mezzo della atmolisi.*

Si è già fatto osservare (§ II) che, se l'azoto atmosferico contiene due gas di densità differente, deve essere possibile di avere una dimostrazione diretta del fatto col metodo dell'atmolisi. Nel presente paragrafo riferiamo sulle esperienze eseguite con cura in questa direzione.

L'atmolizzatore fu preparato (secondo Graham) riunendo un certo numero di tubi da pipa. Da principio si impiegarono dodici pipe in tre gruppi, ciascuno di quattro pipe riunite in serie. I tre gruppi si disposero parallelamente e si posero in un grande tubo di vetro chiuso in modo da poter mantenere mediante una pompa ad acqua

un vuoto parziale nello spazio che circonda le pipe. Una delle estremità del sistema di pipe si apriva nell'atmosfera, l'altra era riunita con una bottiglia aspiratrice piena d'acqua al principio e disposta in modo da potere aspirare circa 2 % dell'aria che entrava all'altra estremità delle pipe. Il gas raccolto era così una piccola frazione di quello che era passato per i pori delle pipe e doveva essere relativamente ricco degli elementi pesanti dell'atmosfera. L'efflusso dell'acqua dall'aspiratore non si poteva mantenere molto costante, ma il rapporto del 2 % non fu mai oltrepassato di molto.

L'aria così ottenuta veniva trattata esattamente come era stata trattata l'aria ordinaria nelle determinazioni della densita dell'azoto atmosferico. Si toglieva l'ossigeno col rame scaldato al rosso seguito dall'ossido di rame, l'ammoniaca coll'acido solforico, il vapor di acqua e l'acido carbonico colla potassa e l'anidride fosforica.

Per un peso totale di circa gr. 2,3, l'eccesso del peso dell'azoto diffuso sull'azoto atmosferico ordinario fu in quattro esperienze 0,0049; 0,0014; 0,0027; 0,0015.

L'eccesso medio delle quattro determinazioni è di 0,00262 gr., o, non tenendo conto della prima che riferisce ad una pesata nel vuoto eseguita due mesi avanti, 0,00187 gr.

Il gas estratto dall'aria preparata era dunque in tutti i casi più pesante di quello che proveniva dall'aria non preparata e in una misura che superava di molto gli errori esperimentali. Nondimeno l'eccesso era minore di quello che ci si poteva aspettare e si vide che la disposizione delle pipe doveva essere perfezionata. Lo sviluppo finale del gas che proveniva da ciascuno dei gruppi era sì piccolo in confronto della corrente totale che sembrò possibile che ciascun gruppo non fornisse la sua parte e di più che potesse esserci all'estremità libera di uno di essi una uscita nella direzione opposta. Per togliere questo dubbio si abbandonò la disposizione parallela e nelle successive esperienze riunirono semplicemente in serie otto pipe. Così fu ridotta la superficie porosa utile, ma ciò fu compensato parzialmente aumentando il vuoto. Si fecero due esperienze nelle nuove condizioni ed in queste l'eccesso fu successivamente di 0,0037 e di 0,0033.

Questo accrescimento dell'eccesso è dovuto, senza dubbio, alla efficacia più grande dell'apparecchio atmolizzatore. Bisogna ram-

montare che le esperienze qui riferite comprendono tutte quelle che sono state tentate e appare impossibile di non concludere che l'azoto atmosferico è una mescolanza e non un corpo semplice.

Si sperava che la concentrazione dell'elemento più pesante sarebbe stata sufficiente per permettere la sua preparazione allo stato puro sostituendo nell'apparecchio a ossigeno l'aria preparata all'aria ordinaria. L'eccesso di 3,5 mm. sugli 11 mm. del peso dell'azoto atmosferico rispetto a quello dell'azoto chimico non è certo da trascurarsi e l'impiego dell'aria preparata potrebbe convenire se l'apparecchio di diffusione potesse essere stabilito su larga scala e funzionare in modo completamente automatico.

VII. *Esperienze negative per provare che l'argo non si può ottenere dall'azoto che proviene da origine chimica.*

Sebbene la dimostrazione dell'esistenza dell'argo nell'atmosfera dedotta dalla comparazione delle densità dell'azoto atmosferico e di quello chimico e dalle esperienze di diffusione (§ VI) sembri più che convincente, nondimeno noi non abbiamo creduto di sottrarci a nessun lavoro che potesse completare la verificazione. Fu intrapresa una esperienza e condotta a buon fine il 13 Novembre, nella quale tre litri di azoto chimico, preparato dal nitrito ammonico, furono trattati coll'ossigeno esattamente nello stesso modo col quale si era trattato l'azoto atmosferico che aveva dato un residuo di argo. Il gas che restava alla fine dell'operazione eseguita su grande scala fu trattato al solito colla batteria e col rocchetto sino a che lo spettro non presentava che dalle deboli tracce delle righe dell'azoto. Il residuo raffreddato era di 3,3 cc. Se si fosse impiegato dell'azoto atmosferico il residuo finale avrebbe dovuto essere di 30 cc. circa. Dei 3,3 cc. rimasti una parte è da attribuirsi a qualche accidente e il resultato della ricerca dimostra che l'argo non si forma quando si fanno passare delle scintile in un miscuglio di ossigeno e di azoto chimico.

In una seconda esperienza analoga si trattarono con ossigeno 5660 cc. di azoto che proveniva dal nitrato ammonico. Il residuo finale fu di 3,5 cc. e si trovò che era intieramente costituito da argo.

L'origine dell'argo residuale è da cercarsi nell'acqua impiegata

per la manipolazione delle grandi quantità di gas impiogati (6 litri di azoto e 11 litri di ossigeno). Raccogliendo nello stesso modo l'acido carbonico e assorbendolo poi colla potassa si constatò la esistenza di una impurezza che andava d'accordo con questa spiegazione.

Si sono fatte anche esperienze negative assorbendo l'azoto per mezzo del magnesio. In una di queste, tre litri d'azoto preparati col cloruro d'ammonio e col cloruro di calce furono ridotti a un volume di 4,5 cc. e dopo aver mescolato con ossigeno facendo passare la scintilla si ridusse ancora il volume a circa 3 cc. Il residuo era costituito dall'argo. Un'altra esperienza nella quale si assorbirono quindici litri di azoto proveniente dal nitrito ammonico dètte un resultato finale di 3,5 cc. L'azoto atmosferico avrebbe in questo caso lasciato 150 cc.; si otteneva dunque meno di $\frac{1}{40}$ della quantità normale. Bisogna avvertire che a un certo punto si produsse una fuga per la quale circa 200 cc. d'aria entrano nell'apparecchio, ed inoltre che l'azoto era stato raccolto sull'acqua, dalla quale proveniva certamente un po' d'argo. Esperienze negative di tal genere fatte quantitativamente sono straordinariamente difficili e ci vuole molto tempo perchè possano condurre a un resultato soddisfacente.

VIII. *Separazione dell'argo su larga scala.*

Per preparare l'argo su larga scala si privò l'aria di ossigeno per mezzo di un tubo scaldato al rosso. Si fece allora passare il residuo dal gassometro in un tubo a combustione che conteneva del rame e veniva scaldato in un fornello per portar via ogni traccia di ossigeno; il gas che usciva si seccava facendolo passare sopra calce sodata e anidride fosforica dopo aver traversato un piccolo tubo ad U contenente dell'acido solforico che serve ad indicare la velocità della corrente. Allora entra in un tubo a combustione ripieno completamente di nastro di magnesio e scaldato al rosso in un altro fornello. Da questo tubo passa, traversando un altro tubo testimone, in un piccolo gassometro che può contenere tre o quattro litri. Un solo tubo con magnesio può assorbire sette o otto litri di azoto. La temperatura deve essere vicina a

quella della fusione del vetro e la corrente del gas regolata con molta cura, altrimenti il calore che si sviluppa per l'unione del magnesio all'azoto farebbe fondere il vetro.

Avendo raccolto il residuo di 100 a 150 litri di azoto atmosferico, che può essere da quattro a cinque litri, si travasa in un piccolo gassometro connesso ad un apparecchio nel quale per mezzo di una specie di pompa Sprengel automatica il gas è costretto a circolare passando a traverso un tubo ripieno per metà di rame e per metà di ossido di rame; poi traversa un tubo ripieno metà di calce sodata e metà di anidride fosforica; passa quindi in un serbatojo della capacità di circa 300 cc. da cui, alzando un serbatojo a mercurio, si può fare passare in un piccolo gassometro. Passa infine in un tubo contenente del magnesio scaldato al rosso vivo. Il gas è intieramente purificato da ogni traccia di ossigeno, di idrogeno e di idrocarburi e l'idrogeno è gradatamente assorbito. Di mano in mano che la quantità di gas contenuta nei tubi e nel serbatojo diminuisce, passa del nuovo gas dal gassometro e finalmente il sistema a circolazione è ripieno d'argo alla stato puro. Il sistema è collegato ad una pompa a mercurio cosicchè cambiando il tubo a magnesio non si può perdere gas. Prima di cessare il riscaldamento del tubo a magnesio si fa il vuoto nel sistema e si fa rientrare nel gassometro il gas raccolto; finalmente tutto l'argo è travasato dal serbatojo a mercurio nel secondo piccolo gassometro, che sarebbe preferibile di aver riempito con acqua satura d'argo, in modo da evitare la contaminazione coll'ossigeno o coll'azoto; o, se si preferisse, si potrebbe impiegare un gassometro a mercurio. La separazione completa dell'azoto e dell'argo è lentissima verso la fine, ma in generale una circolazione durante due giorni è sufficiente.

L'objezione principale contro il metodo di isolare l'argo mediante l'ossigeno, metodo sopra descritto, è la lentezza estrema dell'operazione. Operando su più larga scala noi avevamo il vantaggio di poter seguire il consiglio del signor Crookes, che poco tempo fa richiamava l'attenzione sulla fiamma che si osserva agli elettrodi di platino tra i quali ha luogo una scarica alternata ad alta tensione e accennava che dipende dalla combustione dell'azoto e dell'ossigeno dell'aria [1]. L'apparecchio constava di un alternatore

[1] Chemical News **65**, pag. 301. Anno 1892.

De Meritens, attivato da una macchina a gas, e la trasformazione delle correnti a un potenziale elevato si effettuava per mezzo di un rocchetto di Ruhmkorff o di un altro apparecchio d'induzione. La velocità massima di assorbimento dei gas mescolati raggiunse i tre litri per ora, circa 3000 volte quella del Cavendish. È necessario di tener freddo l'apparecchio : questa ed altre circostanze hanno portato molte difficoltà.

In una esperienza di questa specie l'aria totale che rimaneva dopo una operazione di sette giorni occupava un volume di 7925 cc. e l'ossigeno (preparato dal clorato potassico) 9137 cc. L'ottavo e il nono giorno si aggiunse l'ossigono, di cui 500 cc. furono consumati e 700 cc. restarono nel pallone. Per conseguenza la proporzione nella quale l'aria e l'ossigeno si combinavano era di 79,96. Il processo di assorbimento dell'azoto era seguito di tempo in tempo collo spettroscopio e alla fine divenne molto lento. Da ultimo scomparve la riga gialla, dopo che da due ore la contrazione era sensibilmente cessata. È degno di osservazione il fatto ohe di mano in mano che, si toglie l'azoto, la scarica ad arco cambia completamente d'aspetto : essa diviene più stretta e di un colore piuttosto bleu che verdastro.

Da ultimo si trattava il residuo di 700 cc. di gas nello stesso modo che nella preparazione su piccola scala. Un apparecchio a elettrolisi forniva a volontà l'ossigeno o l'idrogeno, ma non si riuscì mai a ridurre il volume al di là di 65 cc. Questo residuo resisteva all'ossidazione e non presentava nessuna traccia della linea gialla dell'azoto, anche nelle condizioni le più favorevoli.

Quando il gas era stato più giorni nell'acqua la riga dell'azoto riappariva e bisognava fare passare la scintilla per più ore insieme con ossigeno per sbarazzarsene di nuovo. Delle aggiunte di aria fatte appositamente al gas privato di azoto mostrarono che 1 $^1/_2$ $^0/_0$ circa era nettamente visibile; 3 $^0/_0$ poi con tutta evidenza. Gli stessi numeri o di poco differenti determinano la visibilità dell'azoto nell'ossigeno, quando si fa passare la scintilla in queste cond zioni. vale a dire sotto la pressione atmosferica e con una bottiglia connessa agli elettrodi secondari.

IX. *Densità dell'argo preparato per mezzo dell'ossigeno.*

Una prima determinazione della densità dell'argo preparato col-

l'ossigeno fu stabilità sopra i dati già riferiti, relativi al volume che si trova nell'aria, nell'ipotesi che le densità dell'azoto atmosferico e dell'azoto chimico, conosciute con precisione, differiscano appunto per la presenza dell'argo nel primo e che durante il trattamento con l'ossigeno il solo azoto si sia ossidato. Allora se si indica con

D la densità dell'azoto chimico;

D' quella dell'azoto atmosferico;

d quella dell'argo;

α la proporzione in volume dell'argo nell'azoto atmosferico, dalla legge dei miscugli si ricava

$$\alpha d + (1-\alpha)D = D'$$

ovvero

$$d = D + \frac{D' - D}{\alpha}$$

In questa formula $D'-D$ e α hanno valori piccoli, ma sono conosciuti con precisione sufficiente. Secondo i numeri già indicati $\alpha = \frac{65}{0,79 + 7925}$ e se (in unità arbitraria) $D'=2,3102$, $D=2,2990$ si ha $d = 3,378$. Quindi se N_2 pesa 14 e O_2 pesa 16 la densità dell'argo è 20,6.

Una determinazione diretta per pesata è desiderabile, ma sino a qui non siamo riusciti a raccogliere con questi metodi una quantità sufficiente per riempire il grande pallone impiegato per gli altri gas. Tuttavia una mescolanza di circa 400 cc. d' argo con ossigeno puro ha dato un peso di 2,7315, cioè un eccesso di 0,1045 sul peso dell' ossigeno, 2,6270. Così α è il rapporto del volume dell'argo al volume totale, il peso per l'argo sarà

$$2,6270 + \frac{0,1045}{\alpha}$$

Poichè il valore di α si deduce soltanto dall'eccesso del peso su quello dell' ossigeno, così non importa di conoscerlo con grandissima precisione. Delle analisi sufficientemente concordanti hanno dato 0,1845 coi due metodi, da cui si deduce 3,193 pel peso del gas, di modo che se O_2=16, la densita del gas sarebbe 19,45. Te-

nendo conto dell'azoto residuale; ancora visibile nel gas prima di mescolarlo coll' ossigeno, si porta questo numero sino a 19,7, che si può prendere come la densità dell' argo puro che si ricava da questa determinazione.

X. *Densità dell'argo preparato per mezzo del magnesio.*

La densità del campione originale d'argo fu di già rammentata. Essa era di 19,09, e fatta passare la scintilla, si calcolò a 20,0. I resultati più attendibili di una serie di determinazioni dànno 19,90. La maggiore difficoltà nella determinazione precisa della densità è di assicurarsi che tutto l'azoto è stato portato via. Il campione colla densità 19,90 non presentava affatto, esaminato in un tubo da poterci fare il vuoto, lo spettro dell'azoto. Nondimeno bisogna aggiungere che la più alta densità osservata fu di 20,38, ma abbiamo qualche ragione di non fidarci della pesata del pallone vuoto.

XI. *Spettro dell'argo.*

Lo spettro dell'argo, visto in un tubo da vuoto sotto una pressione di circa 3 mm., è formato da un gran numero di righe distribuite su quasi tutto il campo visibile. Due righe sono specialmente caratteristiche; esse sono meno rifrangibili di quelle rosse dell'idrogeno o del litio e possono servire bene all' identificazione del gas, quando si esamina in questo modo. Il signor Crookes, che darà una descrizione completa dello spettro in una comunicazione a parte, ebbe la gentilezza di farci conoscere con precisione la lunghezza d'onda di queste righe e delle altre che descriveremo; essa è rispettivamente di 696,56 e di 705,64,10^{-6} mm.

Oltre queste linee rosse si trova nella posizione 603,84 una gialla brillante, più rifrangibile di quella del sodio. Poi viene un gruppo di cinque linee verdi brillanti ed una quantità di altre di minore intensità. In questo gruppo di cinque la seeonda che è forse la più brillante, ha la lunghezza d'onda di 561,00. Segue una linea bleu o bleu-violetta della lunghezza d'onda di 470,2 e finalmente, nella parte meno visibile delio spettro, ci sono cinque righe violette intense di cui la quarta, che è la più brillante, ha la lunghezza d'onda di 420,0.

Disgraziatamente le righe rosse, che non si possono confondere con quelle di nessun altro corpo, sono difficili a vedersi quando si fa passare nell'argo la scarica di una bottiglia sotto la pressione atmosferica. Lo spettro in queste condizioni è stato esaminato dal Prof. Schuster. Le righe più caratteristiche sono forse quelle vicine a F e che si vedono molto facilmente quando non c'è troppo azoto, anche quando c'è presente un po' di ossigeno e di vapor d'acqua. Le lunghezze d'onda approssimative sono:

487,91	Brillante;
[486,07]	F;
484,71	Meno brillante;
480,52	Brillante;
476,50	
473,53	Iriade caratteristica molto brillante.
472,56	

È necessario di anticipare sulla comunicazione del signor Crookes, e accennare che, quando la corrente del rocchetto d'induzione passa in una sola direzione, l'estremità del tubo capillare che è vicina al polo positivo prende una tinta più rossa e quella che è vicina al polo negativo una tinta più bleu. Effettivamente si hanno due spettri che il signor Crookes è riuscito a separare quasi completamente. Il signor E. C. Baly che ha osservato un simile fenomeno lo attribuisce alla presenza di due gas [1]: egli dice: " Quando una corrente elettrica passa a traverso una mescolanza di due gas, l'uno è separato dall'altro ed uno apparisce nella luce negativa ". Ne risulterebbe la conseguenza che ciò che noi abbiamo chiamato argo è in realtà una mescolanza di due gas che non sono stati ancora separati. Questa conclusione, se vera, avrebbe una grande importanza: adesso sono state intraprese delle esperienze per controllarla adottando altri metodi fisici. Tutta l'importanza di questa ipotesi si vedrà più oltre.

La presenza di una piccola quantità di azoto modifica molto lo spettro dell'argo. Ma noi abbiamo trovato che, in un tubo con elettrodi di platino quando la scarica è passata per quattro ore,

[1] Proc. Phys. Soc. 1893, pag. 147.

lo spettro dell'azoto sparisce e quello dell'argo si presenta in tutta la sua purezza. Un tubo appositamente costruito con elettrodi di magnesio che secondo le nostre speranze doveva dare buoni resultati eliminò, è vero, ogni traccia di azoto, ma dal magnesio si sviluppò dell' idrogeno che presentò con grande intensità le sue righe caratteristiche. Del rimanente si identificano con facilità. Il gas che si sviluppa scaldando il magnesio nel vuoto è idrogeno puro, come ci siamo accertati.

Il signor Crookes ha dimostrato l'identità delle linee principali dello spettro del gas ricavato dall' azoto dell' aria per mezzo del magnesio, con quello del gas che rimane quando si è fatta passare la scintilla in un miscuglio di azoto atmosferico e di ossigeno in presenza di una soluzione di soda caustica.

Il Prof. Schuster ha pure trovato che le righe principali sono identiche negli spettri dei due gas quando si osservano sotto la scarica di una bottiglia di Leida alla pressione atmosferica.

XII. *Solubilità dell'argo nell'acqua.*

Delle determinazioni della solubilità nell'acqua dell'argo preparato colla scintilla ci hanno portato al volume di 3,94 per 100 volumi di acqua a 12°. La solubilità del gas preparato per mezzo del magnesio fu di volumi 4,05 $^0/_0$ a 13°,9. Il gas è dunque due volte e mezzo circa più solubile dell'azoto e possiede presso a poco la stessa solubilità dell'ossigeno.

Il fatto che l' argo è più solubile dell' azoto ci condurrebbe a pensare che se ne trovi in proporzioni più grandi nei gas disciolti nell'acqua di pioggia. L'esperienza ha confermato questa previsione. Dell'azoto ricavato dai gas disciolti nell'acqua di una cisterna di acqua piovana fu pesato in due esperienze: i pesi corrispondenti a quelli indicati nel § 1 furono di 2,3221 e di 2,3227 e presentano un eccesso di 24 milligrammi su quello dell' azoto puro. Poichè l'eccesso corrispondente per l'azoto atmosferico è di 11 milligrammi noi possiamo concludere che l' azoto dell' acqua è relativamente il doppio più ricco in argo.

D'altra parte il gas estratto dalla sorgente calda calda di Bath e raccolto per noi dal dottor A. Richardson ha dato, dopo eliminazione dell'ossigeno e dell'acido carbonico, un residuo il cui peso

era circa la media di quelli dell' azoto vero e dell' azoto atmosferico.

XIII. *Comportamento a basse temperature* [1].

Esperienze preliminari, eseguite coli' intento di liquefare l' argo sotto una pressione di 100 atmosfere e a una temperatura di -90^0 non riuscirono. Non si potè osservare nessuna apparenza di liquefazione.

Il Professore Carlo Olszewski di Cracovia, la cui autorità sulle questioni di liquefazione dei gas a bassa temperatura è ben conosciuta, ci offrì gentilmente di fare delle esperienze sulla liquefazione dell'argo. I suoi resultati sono riportati in una comunicazione separata, ma possiamo indicare che il punto critico e il punto di ebullizione del gas sono più bassi di quelli dell'ossigeno e che egli riuscì a solidificare l'argo in cristalli bianchi. Il campione di gas sul quale egli operò era di una purezza eccezionale. Non ci si constatò la più piccola traccia di azoto esaminandolo in un tubo da vuoto.

XIV. *Rapporto dei calorici specifici.*

Per decidere la questione della natura elementare o composta dell'argo si sono fatte delle esperienze sulla velocità del suono in questo gas. Si ricorderà che dalla velocità del suono in un gas si può dedurre il rapporto dei calorici specifici a pressione costante e a volume costante per mezzo dell'equazione :

$$n\lambda = v = \sqrt{\frac{e}{d}(1 + \alpha t +)\frac{C_p}{C_v}}$$

dove n è il numero di vibrazioni, λ la lunghezza d'onda del suono, v la sua velocità, e la elasticità isotermica, d la densità, $(1+\alpha t+)$ la correzione per la temperatura, C_p il calorico specifico a pressione costante, C_v quello a volume costante. Comparando due gas

[1] La disposizione delle esperienze su questa parte fu completamente affidata al Prof. Ramsay.

alla stessa temperatura, se ciascuno di essi obbedisce con sufficiente approssimazione alla legge di Boyle e se si impiega il medesimo suono, alcuni termini spariscono e il rapporto dei calorici specifici di un gas può essere dedotto dal valore supposto conosciuto dell'altro, mediante la proporzione :

$$\frac{\lambda^2 d}{\lambda_{,}^2 d'} = \frac{1,41}{x}$$

dove per esempio λ e d si riferiscono all'aria, per la quale il rapporto è di 1,41, secondo le osservazioni di Röntgen, Wüllner, Kayser, Jamìn e Richard.

Due serie di osservazioni completamente differenti, una in un tubo di circa 2 mm. di diametro e l'altra in un tubo di 8 mm. eseguite con campioni di gas del tutto differenti, hanno dato per il rapporto la prima 1,65 e l'altra 1,61.

Si sono fatte esperienze nel primo tubo per verificare la precisione dei resultati che forniva : si trovò per l'anidride carbonica il rapporto 1,276 invece che 1,288 media di tutte le determinazioni precedenti: per la mezza lunghezza d'onda del suono nell'idrogeno si trovò 73,6 invece di 74,5, media dei valori trovati sin qui. Il rapporto trovato pei calorici specifici dell'idrogeno fu di 1,39 invece di 1,402.

Non c'è dubbio quindi che per l'argo non si abbia il rapporto 1,66 che spetta ai gas nei quali tutta l'energia è energia di traslazione. Il solo gas conosciuto che si comporti in simile modo è il mercurio ad alta temperatura [1].

XV. *Tentativi per produrre delle combinazioni chimine.*

I numerosi tentativi fatti per fare combinare l'argo saranno descritti nella Memoria completa. Basterà qui dire che tutti sono rimasti senza resultato. L'argo non si combina all'ossigeno in presenza di alcali sotto l'influenza della scarica elettrica, nè all'idrogeno in presenza di acidi o di alcali sotto l'azione della scintilla; nè col cloro, secco o umido, pure sotto l'azione della scintilla; nè

[1] Kundt e Warburg, Pogg. Ann. 135, 337, 527.

col fosforo alla temperatura del rosso vivo; nè collo zolfo al rosso vivo. Il tellurio si può distillare in una corrente del gas, lo stesso è a dirsi per il sodio e il potassio il cui splendore rimane inalterato. Non è assorbito passando nè sulla soda caustica fusa al rosso, nè sulla calce sodata scaldata al rosso vivo: passa senza combinarsi sul nitrato potassico fuso e scaldato al rosso, e il perossido di sodio e i persolfuri di sodio e di calcio al rosso vivo non vi hanno azione. Il nero e la spugna di platino non lo assorbono e gli agenti ossidanti e cloruranti umidi, come l'acido cloroazotico. l'acqua di bromo, soluzione di bromo negli alcali, acido cloridrico e permanganato di potassio sono interamente senza azione. Sono in progetto delle esperienze col fluoro, ma la difficoltà è grande: si farà ancora un tentativo per produrre un arco tra due carboni nel gas. Delle mescolanze di sodio e di silice e di sodio e anidride borica sono pure senza azione: il gas sembra dunque resistere all'azione del silicio e del boro nascente.

XVI. *Conclusioni generali.*

Resta finalmente a discutere la natura probabile del gas, o del miscuglio dei gas che noi siamo riusciti a estrarre dall'aria atmosferica e che chiamiamo provvisoriamente argo.

La presenza dell'argo nell'atmosfera è dimostrata da numerose prove.

Prima prova.—La elevata densità dell'azoto atmosferico, la densità più bassa dell'azoto estratto dalle combinazioni chimiche e l'accordo nelle densità dell'azoto chimico proveniente da composti diversi, portano alla conclusione che la causa dell'anomalia è la presenza nell'aria di un gas pesante. Se questo gas possiede la densità 20 relativamente all'idrogeno, l'azoto atmosferico deve contenerne circa l'1 $^0/_0$. Ed è ciò che si è trovato. Di più, quando si toglie l'azoto dell'aria per mezzo del magnesio scaldato al rosso, la densità del gas cresce proporzionatamente alla concentrazione del componente pesante.

Seconda prova, — Questo gas è stato concentrato per diffusione. È vero che colla diffusione non è stato liberato dall'ossigeno e dall'azoto, ma questo processo aumenta relativamente all'azoto la quantità d'argo nella parte che non traversa le pareti porose. Ciò viene provato dall'aumento nella densità.

Terza prova. — Poichè la solubilità dell'argo nell'acqua è relativamente elevata c'è da aspettarsi che la densità della mescolanza di argo e di azoto, estratta dall'acqua insieme coll'ossigeno, divenga superiore a quella dell'azoto atmosferico quando si tolga l'ossigeno. L' esperienza ha mostrato che questa densità si accresce notevolmente.

Quarta prova. — È infinitamente poco probabile che due processi tanto differenti l' uno dall' altro forniscono lo stesso prodotto. Ma la spiegazione è semplice se si ammette che questi processi non hanno altro scopo che di eliminare l'azoto da una mescolanza atmosferica. Di più, poichè l' argo è un elemento o una mescolanza di elementi, la sua preparazione non è che la sua separazione da una delle sostanze impiegate. Il gas che si può estrarre dal magnesio scaldato al rosso nel vuoto si è visto che non è che idrogeno. L'azoto avente origine chimica fu totalmente assorbito dal magnesio e così pure quando vi si fece passare la scintilla elettrica in presenza di ossigeno : per conseguenza l' argo non si può essere originato per la decomposizione dell'azoto. Che non possa essere stato prodotto dall'ossigeno viene dimostrato dalla sua preparazione col magnesio.

Si potrebbero far valere altri argomenti, ma i precedenti bastano per giustificare la conclusione che l'argo si trova nell'atmosfera.

L'identità delle righe principali dello spettro, l'uguaglianza nella solubilità e nella densità, sembrano provare l' identità dell' argo preparato coi due processi.

L'argo è un elemento o un miscuglio di elementi : infatti il Clausius ha dimostrato che se K è l'energia del movimento di traslazione delle molecole di un gas, H la loro energia cinetica totale si ha :

$$\frac{K}{H} = \frac{3(C_p - C_v)}{2C_v}$$

dove C_p e C_v indicano al solito i calorici specifici a pressione e a volume costante. Se dunque come pel vapore di mercurio e per l' argo (§ XIV) $\frac{C_p}{C_v}$ è di $1\,{}^2/_3$ ne resulta che K=H, ossia che tutta l'energia cinetica del gas è da attribuirsi al movimento traslatorio delle sue molecole. Per il mercurio l' assenza di energia interato-

mica è considerata come una prova della natura monoatomica del suo vapore; la stessa conclusione vale per l'argo.

La sola spiegazione diversa che si potrebbe dare consisterebbe nell'ammettere che se le molecole dell'argo sono bi- o poliatomiche gli atomi non possono prendere nessun movimento relativo, questa conclusione è certo assai poco probabile e suppone la sfericità di questi complessi di atomi.

Ora un gas monoatomico non può essere che un elemento o un miscuglio dr elementi : ne viene che l'argo è un corpo semplice.

Secondo la legge di Avogadro la densità di un gas è la metà del suo peso molecolare; poichè la densità dell'argo è circa 20 il suo peso molecolare deve essere 40. Ma la sua molecola è identica al suo atomo, o, se si tratta di una mescolanza, la media dei pesi atomici dei componenti la mescolanza riferendosi, alla proporzione in cui si trovano nel miscuglio, deve essere pure di quaranta.

Ci sono delle ragioni pro e contro l'ipotesi che l'argo sia un miscuglio : in favore l'osservazione fatta dal signor Crookes sulla dualità del suo spettro ; contro il fatto constatato dal signo Olszewski che l'argo ha un punto di fusione, un punto di ebullizione definito, una temperatura e una pressione critica definite e che inoltre, comprimendo il gas in presenza del liquido, la pressione resta sensibilmente costante sino a che tutto il gas non si è condensato. Queste ultime esperienze costituiscono un ben noto criterio per giudicare della purezza di una sostanza; il fatto dello spettro non è con tutta sicurezza caratteristico di un miscuglio. Nondimeno le conclusioni che ora esporremo sono così sorprendenti che noi cercheremo nelle future esperienze di risolverne la questione con altri metodi.

Per il momento è più probabile l'ipotesi che l'argo sia un solo elemento. Noi dobbiamo quindi discutere le relazioni che avrebbe un elemento col peso atomico 40. Per lungo tempo noi siamo stati inclinati a credere che l'argo era forse uno o il miscuglio di alcuni degli elementi che si potrebbero prevedere dopo il fluoro nella classificazione periodica degli elementi, e che dovrebbero avere un peso atomico compreso fra quello del fluoro, 19, e quello del sodio 23. Ma a questo modo di vedere si oppone ormai completamente la scoperta della natura monoatomica delle sue molecole.

La serie degli elementi che hanno un peso atomico vicino a quaranta è la seguente :

Cloro	35,5
Potassio	39,1
Calcio	40,0
Scandio	44,0

Non c'è dubbio che il potassio, il calcio e lo scandio seguono regolarmente quelli che li precedono nelle serie verticali, cioè il litio, il berillio e il boro e che sono in ben determinata relazione col rubidio, collo stronzio e (con un po' meno di certezza) coll'ittrio. Se l' argo è un elemento si può con ragione dubitare se la classificazione periodica degli elementi è completa e se esistono realmente degli elementi che si possano intercalare fra i termini di cui essa è adesso costituita. D' altra parte, se l'argo è un miscuglio di due elementi, essi potrebbero trovar presto nell' ottavo gruppo uno dopo il cloro, l'altro dopo il bromo. Ammettendo che sia 37 il peso atomico dell'elemento più leggero (media approssimativa dei pesi atomici del cloro e del potassio) mentre 40 è il peso atomico medio trovato, e supponendo che il secondo elemento abbia un peso atomico di 82, intermediario fra quello del bromo 80 e del rubidio 85,5, la mescolanza sarebbe costituita del 93,3 $^0/_0$ dell'elemento più leggero e del 6,6 $^0/_0$ del più pesante. Ma sembra però poco probabile che una proporzione così forte come 6,7 $^0/_0$ di un elemento pesante abbia potuto restare inosservata durante la liquefazione.

Se si suppone che l'argo appartenga all'ottavo gruppo allora le sue proprietà si accorderebbero molto bene con quelle che si possono prevedere. La serie che racchiude

IV	III e V	S	da II a VI	da I a VII
Si_n	P_4		da 8 a 2	Cl_2

dovrebbe probabilmente chiudersi con un elemento a molecole monoatomiche e senza valenza, vale a dire incapace di formare composti, o ottovalente se ne forma : sarebbe una transizione possibile per andare al potassio. Queste idee sono di natura speculativa,

ma ci verranno forse perdonate se in un modo o in un altro conducono a delle esperienze che possano gettare un po' più di luce su questo curioso elemento.

Per concludere noi dobbiamo meravigliarci che l'argo si mostri così indifferente ai reattivi. Il mercurio, sebbene sia monoatomico, forma dei composti che non sono affatto stabili allo stato gassoso a una temperatura elevata: e le esperienze fatte per ottenere delle combinazioni dell'argo possono essere paragonate a quelle che si facessero col vapore di mercurio a 800°. Per ciò che riguarda lo stato fisico dell'argo, cioè l'essere un gas, noi non ci spieghiamo perchè il carbonio col suo piccolo peso atomico è un solido, mentre l'azoto è un gas, altro che ammettendo una costituzione molecolare complessa al primo, relativamente semplice al secondo. Per l'argo, la sua densità relativamente bassa e la semplicità della sua molecola portano di per sè ad ammettere che deve essere un gas. La sua energia, che ci ha suggerito il nome, spiega sufficientemente perchè non era stato scoperto quale costituente dei corpi composti.

Noi proponiamo per questo elemento, ammettendo provvisoriamente che non sia un miscuglio, il simbolo A.

Porgiamo i nostri ringraziamenti ai signori Gordon, Kellas e Matthews per l'ajuto materiale che ci hanno dato nelle nostre esperienze.

William Crookes. — Sugli spettri dell'argo.

(Traduzione fatta da R. Nasini).

Grazie alla gentilezza di Lord Rayleigh e del Prof. Ramsay mi è stato possibile di esaminare lo spettro del gas ad un buonissimo spettroscopio e di prenderne anche delle fotografie con uno spettrografo munito di un sistema ottico tutto in quarzo.

L'argo somiglia all'azoto in quanto dà due spettri distinti secondo l'intensità della corrente d'induzione impiegata. Ma mentre i due spettri dell'azoto sono di carattere differente, giacchè l'uno presenta delle bande scannellate e l'altro delle linee sottili, i due spettri dell'argo invece sono costituiti da righe sottili. Tuttavia è molto difficile di ottenere dell'argo che contenga così poco azoto da non presentare le bande di questo elemento sovrapposte al suo

sistema di righe. Io ho adoperato dell'argo preparato da Lord Rayleigh, dal Prof. Ramsay e da me e, per quanto privo di azoto noi lo credessimo, pure io ho sempre potuto osservare nel suo spettro le bande dall' azoto. I tubi a vuoto più adatti per l' esame degli spettri sooo quelli ordinarii di Plüoker ohe portano in mezzo un tubo capillare. Per fotografare i raggi più refrangibili che non passano a traverso del vetro ho impiegato un tubo simile disposto aeoondo la sua lunghezza che aveva una piccola finestra di quarzo alla sua estremità. Io impiegai anche un tubo di Plücker, che mediante il cannello ossidrico era stato costruito completamente in quarzo. Sino a qui non mi è riuscito di saldare al quarzo gli elettrodi di platino o di platino iridato a cagione della loro facile fusibilità, tuttavia ottenni uno spettro molto buono ricoprendo la parte esteriore del tubo con stagnola che ai metteva in comunicazione cogli elettrodi dell'apparecchio a induzione.

La pressione alla quale l'argo ha la più grande luminosità e lo spettro più brillante è di 3 mm. Il oolore della scarica è allora rosso aranciato e lo spettro è ricco in radiazioni rosse, di cui due singolarmente intense corrispondono alle lunghezze d'onda di 696,56 e di 705,64. Facendo passare la corrente le tracce delle bande dell'azoto spariscono subito e si vede lo spettro dell'argo in tutta la sua purezza. A questa pressione il platino dei poli è projettato sul vetro dei tubi, fenomeno che io ho chiamato *evaporazione elettrica* [1], ed io credo che l' azoto residuale sia aasorbito dal metallo finamente diviso. Simili assorbimenti sono stati osservati frequentemente da quelli che adoprano molto i tubi a vuoto.

Diminuendo ancora la pressione è intercalando nel circuito una bottiglia di Leyda si vede il colore della scarica passare dal rosso a un bel bleu di acciajo e lo spettro presenta un insieme di linee del tutto differente. Non è facile di ottenere il colore e lo spettro bleu completamente privi di rosso. Si ottiene facilmente quello rosso [2] impiegando un grosso rocchetto messo in movimento da una corrente di 3 ampère e di 6 volta. Non c'è in tal caso nessuna

[1] Proc. Roy. Soc. Vol. 50, pag. 88, giugno 1891.

[2] Il roochetto impiegato ha circa sessanta miglia di filo secondario a quando fanziona a piena carica dà un torrente di scintilla della lunghezza di 24 pollici. Il rocchetto più piccolo dà scintille di 6 pollici quando si alimenta con 6 elementi Grove di una mezza pinta.

tendenza al bleu. Si ottiene il color bleu col grande rocchetto mettendolo in opera con una corrente di 3,84 ampère ed 11 volta e intercalando una bottiglia di 50 pollici quadrati di superficie. L'interruttore deve essere quindi regolato in modo che vibri il più rapidamente possibile. La luce rossa è prodotta dalla scintilla positiva, la bleu da quella negativa.

Io ho preso delle fotografie dei due spettri dell'argo parzialmente sovrapposti. Si può così constatare facilmente la loro differenza. Nello spettro a luce bleu io ho contato 19 linee ed in quello a luce rossa 80, il che fu complessivamente 99: 26 sembrano essere comuni ai due spettri. Io ho detto che l'azoto residuale viene eliminato quando si fa passare per qualche tempo la scintilla nel tubo con elettrodi di platino. Non è questo il solo modo di purificare l'argo. Il Prof. Ramsay ha avuto la gentilezza di permettermi di portare nel suo laboratorio qualche tubo a vuoto per vuotarli e riempirli del suo argo il più puro. In questa occasione io ho simultaneamente riempito, fatto il vuoto e chiusi due tubi di Plücker, uno a elettrodi di platino, l'altro a elettrodi di alluminio. Studiando il gas immediatamente dopo la chiusura si osservava in ciascun tubo lo spettro dell'argo, inquinato da tracce delle bande dell'azoto. Il giorno dopo il tubo con elettrodi di platino non aveva cambiato, ma quello con elettrodi di alluminio presentava lo spettro puro dell'argo, essendo completamente sparite nella notte le deboli bande dell'azoto. Nel tubo a elettrodi di platino dopo aver fatto passare la scintilla per un'ora e lasciato riposare poi per alcuni giorni si ottiene ugualmente lo spettro puro dell'argo. Quando si fa passare la scintilla a traverso un miscuglio di argo con piccolissima quantità di azoto in un tubo di quarzo puro fuso senza elettrodi metallici interiori le bande dell'azoto non spariscono dallo spettro dell'argo, ma i due spettri continuano a vedersi simultaneamente.

Si è riempito di argo puro un tubo a vuoto e si è mantenuto in comunicazione colla pompa facendo le osservazioni dello spettro del gas durante la rarefazione. Si impiegava il grande rocchetto con una corrente di 8,84 ampère e 11 volta senza interporre la bottiglia di Leyda. A una pressione di 3 mm. lo spettro era quello della luce rossa pura. Questo spettro persisteva quando la rarefazione aumentava sino a che, sotto una pressione di circa un mezzo

millimetro, apparvero delle strisce di luce bleu. Alla pressione di un quarto di millimetro il colore del gas incandescente era di un bleu puro e lo spettro non presentava alcuna traccia della luce rossa.

Fu fatta una esperienza per stabilire se la piccola quantità di argo contenuta normalmente nell' atmosfera poteva essere svelata senza antecedente concentrazione. Si è preparato dell'azoto estraendolo dall'atmosfera colla combustione del fosforo e si è purificato col metodo abituale. Questo gas dopo essere stato ben disseccato sull'anidride fosforica fu introdotto in un tubo a vuoto, da cui si tolse l'aria riempiendolo e vuotandolo due volte ed, il tubo fu finalmente chiuso alla lampada sotto una pressione di 52 mm. Si impiegò per fotografare in diverse occasioni lo spettro in bande dell'azoto e fu esposto durante otto ore alla corrente d' induzione del rocchetto senza che vi si osservasse nessun cambiamento. L'ultima volta che si fotografò il suo spettro si provò una certa difficoltà a far passare la scintilla, di modo che io aumentai l'intensità della corrente e intercalai una piccola bottiglia. Il colore passò immediatamente da quello giallo rossastro dell'azoto a quello bleu dell' argo e interponendo lo spettroscopio si videro le righe dell'argo quasi senza nessuna mescolanza delle bande dell'azoto. Con molta difficoltà ed adoprando una bottiglia molto piccola, io riuscii a prendere una fotografia di questo spettro per compararla con quella dello spettro dell' argo fornito dal Prof. Ramsay facendo uso di una sola lastra; ma ben presto il tutto cessò di essere conduttore ed io non potei costringere la scintilla a passarvi che impiegando una corrente di una intensità pericolosa. Ogni volta che la luce passava era di un colore bleu cupo. Supponendo che l'atmosfera contenga 1 $^0/_0$ di argo, i 3 mm. di azoto introdotti da principio nel tubo ne conterrebbero 0,03. Dopo l'assorbimento dell'azoto col platino volatilizzato la pressione dell'argo sarebbe vicino a quella per la quale non c'è più conducibilità.

In tutti i casi in cui l'argo è stato ottenuto in questo modo lo spettro è stato quello del gas incandescente bleu. Non si può vedere che un piccolo numero di righe rosse. Il passaggio dal rosso al bleu dipende sopra tutto dalla forza e dalla temperatura della scintilla, in parte anche dal grado di rarefazione. Non è improbabile — ed io comprendo che osservazioni indipendenti abbiano

già condotto gli scopritori alla stessa conclusione—che l'argo non sia un corpo semplice, ma un miscuglio di due elementi almeno di cui uno presenta la luminosità rossa, l'altro la luminosità bleu e ciascuno dei quali ha uno spettro distinto. Tuttavia l'ipctesi che sia un gas semplice può trovare appoggio nell' analogia con altri gas. Così l'azoto ha due spettri distinti, l' uno e l' altro dei quali si producono quando si fa variare la pressione e l' intensità della scintilla. Io ho preparato dei tubi a vuoto con idrogeno rarefatto che presentano successivamente le bande scannellate o le righe fini, quando si gira semplicemente la vite, dell' interruttore, precisamente come si può passare da uno all'altro spettro dell' argo.

Io ho preparato dei tubi contenenti altro gas e azoto a pressioni differenti e ho studiato i loro spettri e direttamente e colla fotografia. Lo spettro di linee fini dell' azoto è ben lontano dall'essere così notevole per la vivacità, il numero e la nettezza delle righe come quello dell' argo e una comparazione accurata non svela più di una o due coincidenze fra le righe dei due spettri. Lo spettro dell'argo e quello in bande dell' azoto mostrano una o due linee molto vicine, ma projettando una immagine ingrandita dei due spettri parzialmente sovrapposti si vede che due almeno non sono coincidenze reali.

Ho ricercato se negli spettri dell'argo c'era un indizio di righe corrispondenti a quella della corona di lunghezza d' onda 351,7, dell' aurora di 557,5 e a quella dell' elio di 587,5, ma non sono riuscito a scoprire nessuna riga dell' argo sufficientemente vicina a questa posizione da coincidere nei limiti degli errori sperimentali.

Non ho trovati altri gas o vapori che diano spettri completamente simili a quelli dell'argo e le coincidenze apparenti per alcune righe sono molto rare e sparirebbero probabilmente se si impiegasse una dispersione più forte. Per quanto si può concludere dallo studio dello spettro è da affermarsi che Lord Rayleigh e il Prof. Ramsay hanno aggiunto uno, se non due, termini alla famiglia dei corpi semplici.

K. Olszewski. — Liquefazione e solidificazione dell' argo.

Il Prof. Ramsay ebbe la gentilezza di mettere a mia disposizione

un campione del nuovo gas argo, ed io ho eseguito su questo delle esperienze per vedere come si comporta a basse temperature sotto forti pressioni per contribuire, almeno in parte, alla determinazione delle proprietà di questo corpo interessante.

La quantità di argo inviatomi dal Prof. Ramsay fu di 300 cc. Era contenuto in un pallone di vetro chiuso alla lampada, costruito in tal modo, che il gas poteva essere facilmente travasato senza perdite sensibili nell'apparecchio vuoto e disseccato con ogni cura in cui si dovevano eseguire le esperienze. L'argo che mi fu dato era stato seccato, a seconda di quanto mi indicò il Prof. Ramsay, sull'anidride fosforica, la sua densità era di 19,9 (H = 1) ed il Prof. Ramsay, credeva che potesse contenere come impurezza 1 o 2 $^0/_0$ di azoto, benchè in un tubo di Plücker non presentasse affatto lo spettro di questo elemento.

Furono fatte in tutto quattro serie di esperienze, due allo scopo di determinare la temperatura e la pressione critica dell'argo, e di misurare la sua tensione di vapore a diverse basse temperature; le altre due poi hanno servito a determinare il suo punto di ebullizione e di solidificazione alla pressione atmosferica e la sua densità al punto di ebullizione.

Una descrizione particolareggiata di queste esperienze sarà fatta a parte: qui darò semplicemente una breve descrizione del modo col quale sono state condotte.

Per le due prime esperienze ho adoperato un apparecchio Caìlletet. Il suo manometro metallico era stato precedentemente comparato con un manometro a mercurio. Come agente raffreddante ho impiegato l'etilene liquido che bolliva sotto debole pressione. Il tubo di vetro dell'apparecchio Cailletet era tale, che la parte immersa nell'etilene liquido aveva le pareti relativamente sottili (di uno spessore non maggiore di 1 mm.) in modo che la temperatura esterna e interna si mettessero in equilibrio al più presto possibile.

Nelle due altre esperienze l'argo era contenuto in una buretta chiusa alle due estremità con rubinetti di vetro. Unendo l'estremità inferiore della buretta con un serbatojo a mercurio si travasava l'argo in un tubo di vetro stretto saldato nella sua parte inferiore alla parte superiore della buretta e nel quale si liquefaceva l'argo e si misurava il suo volume allo stato liquido. In

queste due serie di esperienze si adoperò l'ossigeno liquido che bolliva sotto la pressione atmosferica e sotto una pressione minore. Per misurare le basse temperature io ho fatto uso in tutte queste esperienze di un termometro a idrogeno.

Determinazione delle costanti critiche dell'argo.

Appena la temperatura dell'etilene liquido si fu abbassata sino a 128,6 l'argo si condensò facilmente sotto la pressione di 38 atm. in un liquido incoloro. Facendo innalzare lentamente la temperatura dell'etilene il menisco dell'argo liquido diveniva sempre meno distinto e finalmente spariva alle temperature e alle pressioni seguenti:

Esperienza	Temperatura	Pressione
1	—121°,2	50,6 atm.
2	—121 ,6	50,6 „
3	—120 ,5	50,6 „
4	—121 ,3	50,6 „
5	—121 ,4	50,6 „
6	—119 ,8	50,6 „
7	—121 ,3	50,6 „

In tutte e sette le determinazioni la pressione critica trovata fu di 50,6 atm., ma le determinazioni della temperatura critica presentano delle leggere differenze. Per le esperienze 3 e 6 nel tubo c'era meno argo liquido che per le altre cinque; in queste il volume del liquido sorpassava quello del gas.

Nel determinare le tensioni di vapore dell'argo, delle quali si troverà più oltre uno specchietto, io ho osservato delle leggere differenze di pressione a secondo che alla stessa temperatura si produceva più o meno liquido. Questo dimostra che il campione d'argo conteneva una quantità apprezzabile di un altro gas; senza dubbio la traccia di azoto di cui è stato parlato. La media delle sette determinazioni della temperatura critica è —121°; questo numero può essere acoettato come temperatura critica dell'argo.

A temperature più basse si sono osservate le seguenti tensioni di vapore:

Esperienza	Temperatura	Pressione
8	—128°,6	38 atm.
9	—129 ,6	35,8 „
10	—129 ,4	35,8 „
11	—129 ,3	35,8 „
12	—129 ,6	35,8 „
13	—134 ,4	29,8 „
14	—135 ,1	29,0 „
15	—136 ,2	27,3 „
16	—138 ,3	25,3 „
17	—139 ,1	23,7 „

Negli esperimenti 9, 10 e 17 la quantità di argo liquefatto fu piccolissima, giacchè non si innalzava che a una altezza di 3 a 5 mm. e nelle altre esperienze la colonna di argo liquido raggiungeva o sorpassava i 20 mm.

Determinazione del punto di fusione e di ebullizione.

Duecento centimetri cubi di ossigeno liquido preparati nel mio grande apparecchio (1) furono versati in un vaso di terra a quadrupla parete in modo da preservare il liquido dal calore esterno. Quando il liquido si versa sotto la pressione atmosferica, una grande parte se ne svapora, ma ne restano ancora circa 70 cc. che bollono sotto la pressione atmosferica. Nell' ossigeno bollente si immerge un tubo calibrato, preparato per ricevere l'argo che si vuole liquefare, ed il termometro a idrogeno. A questa temperatura (2) (—182°,7) l' argo introdotto nel tubo non presenta indizio alcuno di liquefazione, anche quando si comprime aumentando di un quarto di atmosfera la pressione. Ma abbassando la temperatura dell' os-

(1) Bullettin International de l' Acadèmie de Cracovie. Tuin. 1890, Wiedemann's Beiblätter XV, pag. 29.

(1) Io ho determinato di nuovo il ponto di ebullizione dell' ossigeno impiegando grandi quantità di ossigeno e un termometro a idrogeno di dimensioni molto più grandi che pel passato. La temperatura indicata è di 1°,3 superiore a quella da me data precedentemente.

sigeno liquido al di sotto di —187° la liquefazione dell' argo diventa evidente. Allorchè fu avvenuta io ricondussi la pressione dell' argo a essere esattamente quella dell' atmosfera e regolai la temperatura sino a che l' equilibrio si potè mantenere per molto tempo. Questo processo dètte il punto di ebullizione dell'argo sotto la pressione atmosferica. Quattro esperienze hanno dato i numeri —186°,7, —186°,8, —187°,0 e 187°,3. La media è =186°,9 che io considero come il punto di ebullizione dell'argo sotto la pressione atmosferica (740,5 mm).

La quantità di argo impiegata in queste esperienze, riportata alla pressione e alla temperatura normale, fu di 95,5 cc., la quantità di liquido corrispondente a questo volume di gas fu approssimativamente di 0,114 ec. Per conseguenza la densità dell'argo al suo punto di ebullizione è approssimativamente di 1,5. Due altre determinazioni della densità dell'argo liquido nelle quali io impiegai delle quantità di gas ancora più piccole, hanno dato dei numeri ancora più bassi. A cagione della piccola quantità di argo impiegato in queste esperienze i numeri dati non possono pretendere a una grande esattezza; nondimeno essi mostrano che la densità dell' argo al suo punto di ebullizione è assai maggiore di quella dell' ossigeno, che in simili condizioni ho trovato essere uguale a 1,124.

Se si abbassa la temperatura dell' ossigeno a —191° facendo lentamente il vuoto, l' argo si solidifica in una massa cristallina che somiglia al ghiaccio: abbassando ancora la temperatura diviene bianco ed opaco. Quando si innalza la temperatura, fonde: quattro osservazioni che io ho eseguito per determinare il punto di fusione hanno dato —189°,0; —190°,6: —189°,6 e 189°,4. La media di questi numeri è —189°,6 e questo numero si può prendere come punto di fusione dell'argo.

Io riporto qui sotto la tabella di confronto delle costanti fisiche, nella quale quelle dell' argo son poste vicine a quella degli altri gas detti permanenti; sotto il punto di vista delle difficoltà che ci sono a liquefarlo esso occupa il quarto posto, cioè viene tra l'ossido di earbcnio e l' ossigeno. Il modo in cui si comporta alla iquefazione lo ravvicina molto all'ossigeno, ma ne differisco intieramente per la proprietà che possiede di solidificarsi; è noto che sin qui l'ossigeno non si è potuto solidificare.

Nomi	Temperatura critica	Pressione critica	Punto di ebullizione	Punto di solidificazione	Pressione di solidificazione	Densità del gas	Densità del liquido al punto di ebullizione	Colore del liquido
Idrogeno (H_2) . . .	—220°,0	20 atm.	?	?	?	1	?	Incoloro
Azoto (N_2)	—146 ,0	35 „	—194°,4	—214°,0	60 mm.	14,0	0,885	„
Ossido di carbonio (CO)	—139 ,5	35,5 „	—190 ,0	—207 ,0	100	14,0	?	„
Argo (A_1).	—121 ,0	50,6 „	—187 ,0	—189 ,6	?	19,9	circa 1,5	„
Ossigeno (O_2) . . .	—118 ,0	50,8 „	—182 ,7	?	?	16,0	1,124	Bleu
Biossido d'azoto (NO)	— 93 ,5	71,2 „	—153 ,6	—167 ,0	138	15,0	?	Incoloro
Metano (CH_4) . . .	— 81 ,8	54,9 „	—164 ,0	—185 ,8	80	8,0	0,415	„

La grande densità dell'argo faceva ritenere probabile che la sua liquefazione si sarebbe prodotta a una temperatura più elevata di quella della liquefazione dell'ossigeno; la sua temperatura critica e il suo punto di ebullizione, molto più bassi di quello che si prevedeva, sembrano essere in relazione colla semplicità del pari impreveduta della sua costituzione molecolare.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1895.

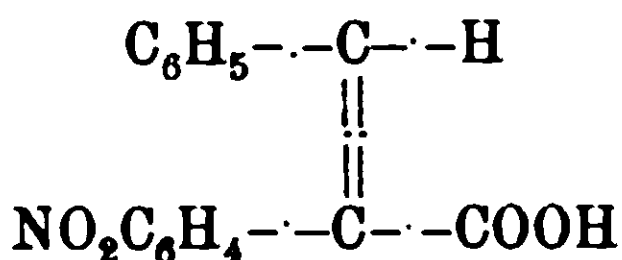
Studio cristallografico di alcuni acidi fenilnitrocinnamici ($C_{15}H_{11}NO_4$) e loro derivati;

nota di EUGENIO SCACCHI.

(*Giunta il 12 aprile 1895*).

Il presente lavoro riguarda l'esame cristallografico di dieci sostanze ottenute dalla signorina M. Bakunin, e gentilmente affidatemi per l'esame dei loro cristalli. Tutte sono state preparate nell'Istituto di Chimica generale di questa R. Università.

1. *Acido fenilortonitrocinnamico*

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ NO_2C_6H_4 - C - COOH \end{array}$$

Cristalli semitrasparenti giallicci, con punto di fusione 195-196°, ottenuti dall'alcool per raffreddamento.

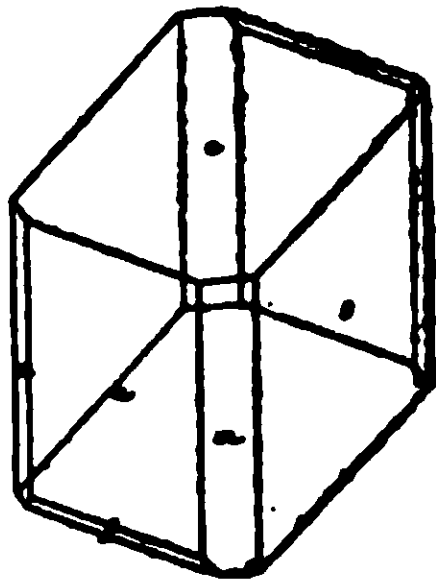
Sistema cristallino: triclino.

$$a : b : c = 0{,}98013 : 1 : 1{,}11193$$
$$\alpha = 107^0{,}31' \ , \ \beta = 111^0{,}46' \ , \ \gamma = 91^0{,}21'.$$

Forme osservate:

$a = (100)$, $b = (010)$, $c = (001)$, $m = (110)$, $n = (1\bar{1}0)$, $f = (\bar{3}02)$.

Combinazioni rinvenute: *abcmn*, *abcmnf* (fig. 1).

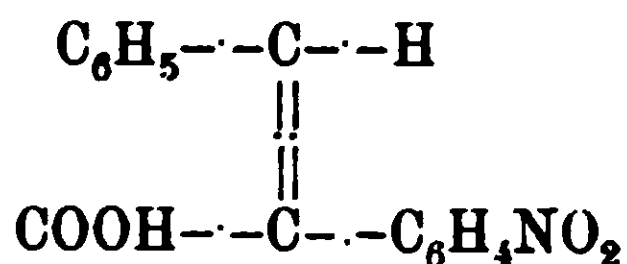
(fig. 1).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$a : m = 100 : 100$	*	39°,28'	7	39°,18'	39°,31'
$a : m = 100 : \bar{1}10$	*	47 ,50	7	47 ,21	48 ,07
$a : b = 100 : 010$	81°,13'	81 ,12	1	...	...
$b : m = 010 : 110$	41 ,45	41 ,49	5	41 ,41	41 ,55
$b' : n = 0\bar{1}0 : \bar{1}10$	50 ,57	51 ,04	1	...	...
$b : c = 010 : 001$	70 ,31	70 ,21	8	70 ,16	70 ,33
$b : f = 010 : 30\bar{2}$	33 ,13	93 ,04	1	...	...
$a : c = 100 : 001$	66 ,38	66 ,38	10	66 ,29	67 ,01
$c : m = 001 : 110$	*	61 ,12	7	61 ,07	61 ,13
$c : n = 001 : \bar{1}10$	*	86 ,29	7	86 ,27	86 ,32
$c' : f = 00\bar{1} : 30\bar{2}$	*	76 ,33	4	76 ,30	76 ,46
$m : f = 110 : 30\bar{2}$	59 ,46	59 ,45	2	59 ,29	60 ,01
$n : f = \bar{1}10 : 30\bar{2}$	47 ,51	47 ,49	2	47 ,41	47 ,57

I cristalli si presentano alquanto piccoli, 2 a 3 mm. nella maggior dimensione, e nell'aspetto rassomigliano a romboedri. Le facce *a*, *b* e *c* sono sempre le più estese, le *m* ed *n* sono sempre molto piccole, la faccia *f* poi spesso manca oppure mostrasi come troncatura estremamente piccola dello spigolo *ab'*. Le facce dànno al goniometro immagini raramente distinte, mostrandosi spesso sfumate all'interno; nei casi ordinarii le immagini peggiori sono date dalle facce *b*.

Sfaldatura non osservata.

Sulle facce *a*, *b*, *c* le estinzioni ottiche sono obblique agli spigoli colle facce contigue.

2. *Acido allofenilortonitrocinnamico*

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ COOH - C - C_6H_4NO_2 \end{array}$$

Cristalli alquanto trasparenti di color giallo paglino, fondenti a 146-147°, ottenuti dall'alcool per raffreddamento.

Sistema cristallino : monoclino.

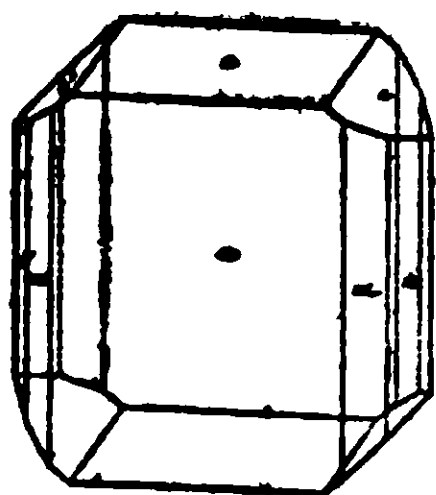



fig. 2.

$a : b : c = 0,96012 : 1 : 0,79905$
$\beta = 70^0,11'$.

Forme osservate :

$a = (100)$, $c = (001)$, $e = (011)$, $m = (110)$, $n = (120)$.

Combinazioni osservate: *ncae*, *acnme* (fig. 2).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$a : m$ = 100 : 110	42°,05'	42°,09'	8	42°,02'	42°,23'
$a : n$ = 100 : 120	61 02	61 ,07	4	60 ,53	61 ,21
$m : n$ = 110 : 120	18 ,57	18 ,46	2	18 ,28	19 ,04
$n : n''$ = 120 : $\bar{1}$20	*	57 ,56	6	57 ,33	58 ,14
$a : c$ = 100 : 001	*	70 ,11	4	70 ,02	70 ,34
$a : e$ = 100 : 011	74 ,17	74 ,20	2	74 ,16	74 ,24
$c : m$ = 001 : 110	75 ,26	75 ,25	1	. . .	. . .
$c : n$ = 001 : 120	80 ,33	80 ,27	1	. . .	. . .
$c : e$ = 001 : 011	*	36 ,56	5	36 ,42	37 ,12
$e : m$ = 011 : 110	52 ,51	52 ,44	1	. . .	. . .
$e : n$ = 011 : 120	48 ,56	48 ,41	3	48 ,28	48 ,59
$e : m''$ = 011 : $\bar{1}$10	78 ,22	78 ,27	1	. . .	. . .
$e : n''$ = 011 : 120	66 ,46	66 ,53	1	. . .	. . .

I cristalli di questa sostanza, ordinariamente piccoli, 2 a 3 mm. nella maggior dimensione, si presentano più o meno allungati nel senso dell'asse [001] e variabili nell'estensione relativa delle facce *n*, *a* e *c*. La figura annessa mostra il loro aspetto più frequente, ma vi sono casi in cui i cristalli sembrano dei prismi rombici essendo in essi maggiormente estese le facce *n*, e *c*, oppure dei prismi esagonali per l'estensione prevalente delle facce *n*, *a* e *c*. Le facce

poco splendenti dànno al goniometro immagini poco distinte e spesso multiple e da molti cristalli esaminati solo per pochi si sono potute prendere le misure abbastanza buone riportate nel quadro dato di sopra. Le facce *a* e *c* sono quelle poi che meno si prestano per le misure.

Sfaldatura non osservata.

Sulla faccia *a* le estinzioni ottiche sono parallele agli spigoli [*an*].

3. *Acido fenilmetanitrocinnamico*

$C_{15}H_{11}NO_4$.

Cristalli trasparenti giallicci e splendenti, fondenti a 181-182°, ottenuti dall'alcool per raffreddamento.

Sistema cristallino : triclino.

$$a : b : c = 1,11576 : 1 : 1,26934$$
$$\alpha = 94^0,22' \qquad \beta = 100^0,44' \qquad \gamma = 94^0,05'.$$

Forme osservate :

$a = (110)$, $b = (010)$, $c = (001)$, $p = (2\bar{1}0)$, $n = (0\bar{1}2)$, $o = (111)$, $s = (1\bar{1}1)$, $r = (\bar{1}\bar{1}1)$, $q = (\bar{2}\bar{1}2)$, (fig. 3).

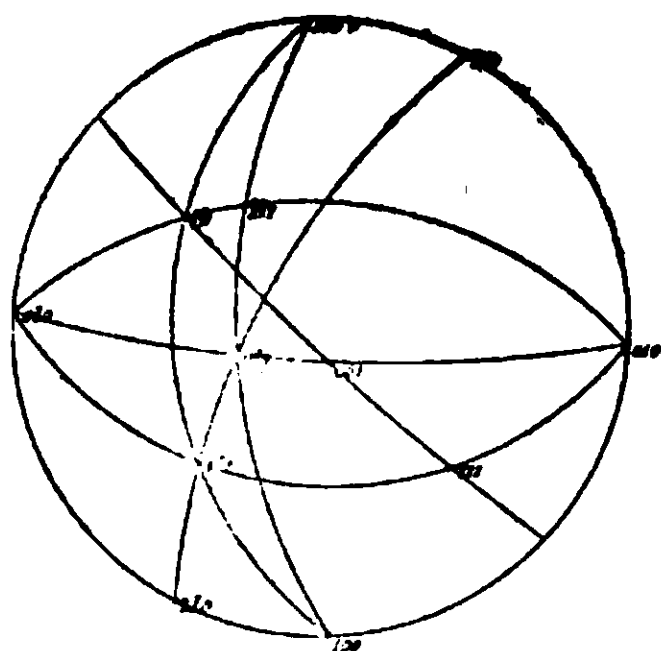



fig. 3.

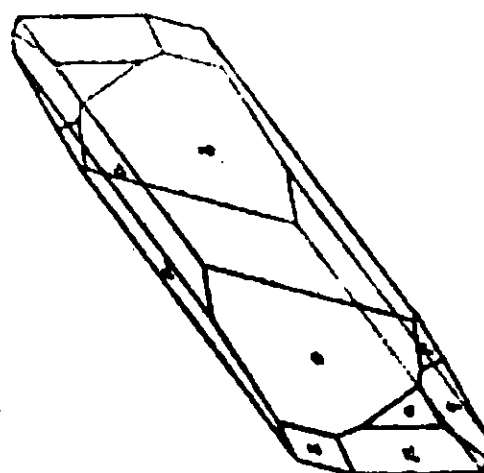



fig. 4.

Combinazioni rinvenute : *bnospc* , *bnopcsr* , *bnoprqa* , *bnoaopqrs*, (fig. 4).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$a : b = 100 : 010$	85°,00'	85°,00'	2	84°,53'	85°,07'
$a : p = 100 : 210$	29 ,55	29 ,58	5	29 ,34	30 ,12
$b' : p = 0\bar{1}0 : 2\bar{1}0$	65 ,06	64 ,59	4	64 ,52	65 ,06
$a : o = 100 : 111$	48 ,48	48 ,52	5	48 ,42	49 ,01
$a : c = 100 : 001$	78 ,54	78 ,44	1	. . .	. . .
$a : n = 100 : 0\bar{1}2$	82 ,59	83 ,01	1	. . .	. . .
$a : q = 100 : 21\bar{2}$	•	48 ,18	4	48 ,01	48 ,28
$q : n' = 21\bar{2} : 01\bar{2}$	•	48 ,43	4	48 ,40	48 ,45
$a : s = 100 : 1\bar{1}1$	51 ,20	51 ,19	1	. . .	. . .
$a : r = 100 : 11\bar{1}$	55 ,22	55 ,23	5	55 ,18	55 ,29
$b : o = 010 : 111$	48 ,44	48 ,42	5	48 ,31	48 ,54
$o : s = 111 : 1\bar{1}1$	74 ,07	74 ,05	10	73 ,45	74 ,18
$b' : s = 0\bar{1}0 : 1\bar{1}1$	57 ,09	57 ,03	2	56 ,41	57 ,25
$b : c = 010 : 001$	84 ,46	84 ,44	5	84 ,32	84 ,53
$c : n = 001 : 0\bar{1}2$	•	33 ,26	7	33 ,16	33 ,31
$b : n' = 010 : 01\bar{2}$	•	61 ,48	6	61 ,43	61 ,58
$b : r = 010 : 11\bar{1}$	47 ,16	47 ,16	3	47 ,12	47 ,17
$r : q = 11\bar{1} : 21\bar{2}$	17 ,48	17 ,49	3	17 ,47	17 ,52
$b : q = 010 : 21\bar{2}$	•	65 ,04	4	64 ,58	65 ,10
$c : o = 001 : 111$	53 ,23	52 ,26	5	52 ,12	52 ,39
$o : r = 111 : 11\bar{1}$	58 ,41	58 ,41	4	58 ,32	58 ,54
$c' : q = 00\bar{1} : 21\bar{2}$	61 ,11	61 ,08	1	. . .	. . .
$c' : p = 00\bar{1} : 2\bar{1}0$	97 ,27	97 ,17	4	97 ,10	97 ,31
$p : o = 2\bar{1}0 : 111$	74 ,21	74 ,29	1	. . .	. . .
$p : s = 2\bar{1}0 : 1\bar{1}1$	32 ,50	32 ,50	3	32 ,41	33 ,06
$s : n = 1\bar{1}1 : 0\bar{1}2$	36 ,49	36 ,49	2	36 ,46	36 ,52
$p : n = 2\bar{1}0 : 0\bar{1}2$	69 ,39	69 ,36	5	69 ,31	69 ,49
$p : q = 2\bar{1}0 : 21\bar{2}$	66 ,45	66 ,43	2	66 ,34	66 ,52
$p : r = 2\bar{1}0 : 11\bar{1}$	79 ,46	79 ,51	1	. . .	. . .
$n' : r = 01\bar{2} : 11\bar{1}$	46 ,04	45 ,59	1	. . .	. . .
$o : q = 111 : 21\bar{2}$	68 ,28	68 ,44	1	. . .	. . .

L'abito dei cristalli è prismatico. Essi sono sempre più o meno allungati nel senso dell'asse di zona [100]. Le facce *a*, *o*, *p*, *q*, *r* ed *s* hanno estensioni relative variabilissime, essendo però sempre la *o* predominante su tutte le altre. Ordinariamente piccoli e splendenti mostrano le facce abbastanza buone per le misure goniometriche se si accettuino quelle delia zona suindicata e specialmente le facce *b* che sono spesso poliedriche.

I cristalli di questa sostanza si trovano anche uniti in due formando dei geminati con la legge: asse di rivoluzione lo spigolo $b:q$=[101]. I due individui trovansi uniti per le facce *q* ed hanno le facce *b* in un piano. Essi si mostrano in corti prismi poco allungati secondo lo spigolo [*bq*]. Sono stati rinvenuti tanto i cristalli che aveano l' individuo in posizione geminata a sinistra di quello assunto in posizione normale (fig. 5), quanto quelli che lo avevano

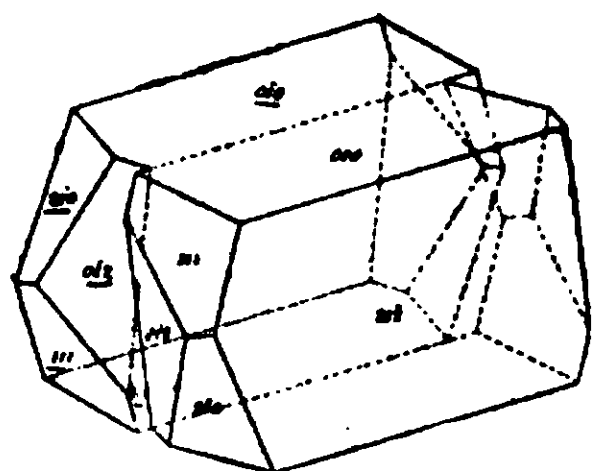



fig. 5

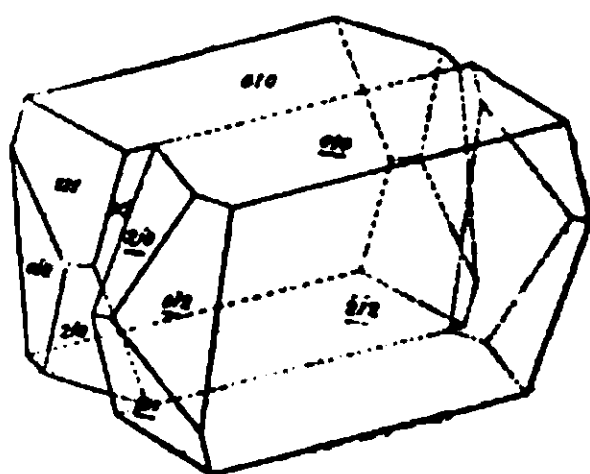



fig. 6.

a destra (fig. 6). Le facce *n* ($0\bar{1}2$), dalla parte dove formano l'angolo rientrante, si mostrano arrotondate e convesse.

Le misure avute da questi cristalli sono:

angoli	calcolati	misurati medie	n.	limiti	
$o:o_1 = 111:\underline{111}$	83°,39′	83°,49′	2	83°,33′	84°,25′
$o:p_1 = 111:\underline{2\bar{1}0}$	45 ,28	45 ,34	3	45 ,16	46 ,12

Sfaldatura non osservata.

Sulle facce della zona [100] e sopra *o* sono state osservate estinzioni ottiche oblique agli spigoli di combinazione colle facce contigue.

4. *Acido allofenilidroparanitrocinnamico*

$C_{15}H_{11}NO_4 . H_2O$.

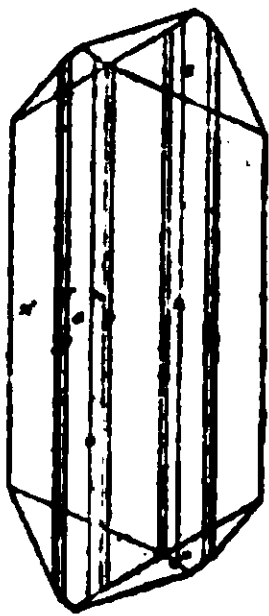
Cristalli trasparenti gialli molto splendenti, con punto di fu-

sione 95–105°, ottenuti dall'alcool birettificato per raffreddamento.

Sistema cristallino : rombico.

$$a : b : c = 0,80904 : 1 : 0,74765.$$

Forme osservate: a=(100), m=(110), s=(230), n = (120), e = (011).

Combinazioni rinvenute : *nea* , *neam* , *neams* (fig. 7).

(fig. 7)

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$e : e' = 011 : 0\bar{1}1$	*	73°,34'	5	73°,26'	73°,48'
$n : n'' = 120 : \bar{1}20$	*	63 ,26	18	63 ,08	63 ,57
$n : s = 120 : 230$	7°,46'	7 ,40	2	7 ,29	7 ,51
$m : n = 110 : 120$	19 ,19	19 ,01	4	18 ,10	19 ,20
$a : n = 100 : 120$	58 ,17	58 ,16	7	58 ,08	58 ,30
$a : m = 100 : 110$	38 ,58	39 ,01	4	38 ,48	39 ,28
$n : m' = 120 : 1\bar{1}0$	97 ,15	97 ,17	1	...	...
$n : s' = 120 : \bar{2}30$	108 ,47	108 ,52	1	...	...
$e : n = 011 : 120$	59 ,23	59 ,21	10	59 ,03	59 ,35
$e : m = 011 : 110$	67 ,53	67 ,48	1	...	...

I cristalli hanno le facce molto splendenti ma, specialmente quelle prismatiche, pochissimo atte alle misure goniometriche, poichè dànno quasi sempre immagini multiple. Le misure riportate nel quadro si riferiscono a quelle eseguite sopra alcuni cristalli scelti tra i moltissimi presi in esame. Le forme m ed s hanno le facce sempre estremamente piccole e spesso in numero incompleto.

Sfaldatura non osservata.

Dicroismo notevole; sulle facce del prisma n (120) si ha giallo

vivo e giallo verdiccio. Sulle facce *n* sono state osservate estinzioni ottiche parallele agli spigoli della zona [*na*].

5. *Fenilortonitrocinnamato sodico.*

$$C_{15}H_{10}NO_4Na \, . \, 5H_2O.$$

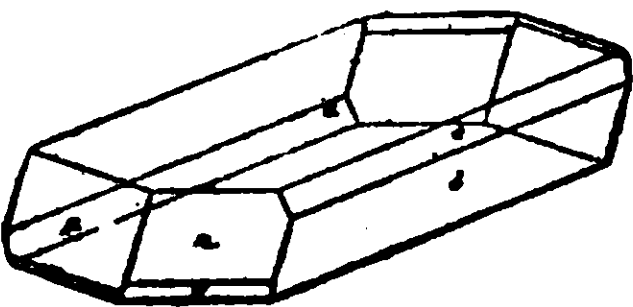
Cristalli poco trasparenti di color giallo paglino, che coll'esposizione prolungata all'ambiente diventano opachi, ottenuti per raffreddamento da soluzione acquosa.

Sistema cristallino : triclino.

$a : b : c = 0{,}73105 : 1 : 0{,}95366$

$\alpha = 93^0{,}07'$ $\beta = 93^0{,}48'$ $\gamma = 94^0{,}51'$

$100 : 010 = 84^0{,}56'$, $100 : 001 = 85^0{,}54'$,

$010 : 001 = 86^0{,}32'$.

Forme osservate: $b = (010)$, $c = (001)$, (fig. 8).

$e = (032)$, $n = (111)$, $o = (331)$, $p = (1\bar{1}1)$, $q = (3\bar{3}1)$.

Combinazioni rinvenute : *cnpb*, *cpnbeo*, *cpnbeoq* (fig. 8).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$b : e = 010 : 032$	33°,46'	38°,51'	6	83°,44'	33°,57'
$c : e = 001 : 032$	•	52 ,46	5	52 ,42	52 ,58
$b : c = 010 : 001$	•	86 ,82	11	86 ,27	86 ,47
$b : n = 010 : 111$	56 ,15	56 ,18	8	56 ,11	56 ,25
$n : p = 111 : 1\bar{1}1$	•	58 ,28	8	58 ,09	58 ,42
$b' : p = 0\bar{1}0 : 1\bar{1}1$	65 ,17	65 ,18	8	65 ,05	65 ,31
$b : o = 010 : 331$	51 ,23	51 ,26	4	51 ,21	51 ,29
$o : q = 331 : 3\bar{3}1$	69 ,35	69 ,17	3	69 ,15	69 ,19
$b' : q = 0\bar{1}0 : 3\bar{3}1$	59 ,02	59 ,1 3	2	59 ,03	59 .23
$c : n = 001 : 111$	•	55 ,34	7	55 ,28	55 ,43

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$n : o = 111 : 331$	18°,20'	18°,17'	6	18°,01'	18°,24'
$c : o = 001 : 331$	73 ,54	74 ,05	3	73 ,47	74 ,24
$c : p = 001 : 1\bar{1}1$	•	56 ,14	8	56 ,01	56 ,34
$p : q = 1\bar{1}1 : \bar{3}31$	20 ,22	20 ,14	3	20 ,06	20 ,18
$c : q = 001 : \bar{3}31$	76 ,36	76 ,25	3	76 ,18	76 ,37
$e' : p = 0\bar{2}\bar{3} : 1\bar{1}1$	88 ,38	88 ,34	3	88 ,23	88 ,41
$e' : q = 0\bar{2}\bar{3} : 3\bar{3}1$	73 ,39	74 ,07	1	. . .	. . .
$e : n = 023 : 111$	40 ,42	40 ,43	3	40 ,39	40 ,49
$n : q = 111 : 8\bar{3}1$	67 ,58	67 ,40	2	67 ,37	67 ,44
$o : p = 331 : 1\bar{1}1$	66 ,36	66 ,34	5	66 ,27	66 ,42

Cristalli spesso abbastanza voluminosi in forma di grosse tavolette esagonali allungati secondo [100]. La faccia *c* è sempre molto più grande di tutte le altre, le facce *o* e *q* sono sempre piccolissime e spesso mancanti. Le immagini che dànno al goniometro sono in generale buone per la determinazione degli angoli, solo le facce *p* ed *e* le dànno alquanto incerte e spesso multiple.

Sfaldatura secondo $a = (100)$ difficile ed incompleta.

Sulla faccia *c*, 001 si osservò estinzione ottica che faceva con lo spigolo $c : e = 001 : 032$ un angolo verso sinistra di circa 70°,30' (media di 4 misure) per la luce gialla.

6. *Allofenilmetanitrocinnamato baritico*

$$(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \,.\, 4\,{}^1/_2\, H_2O.$$

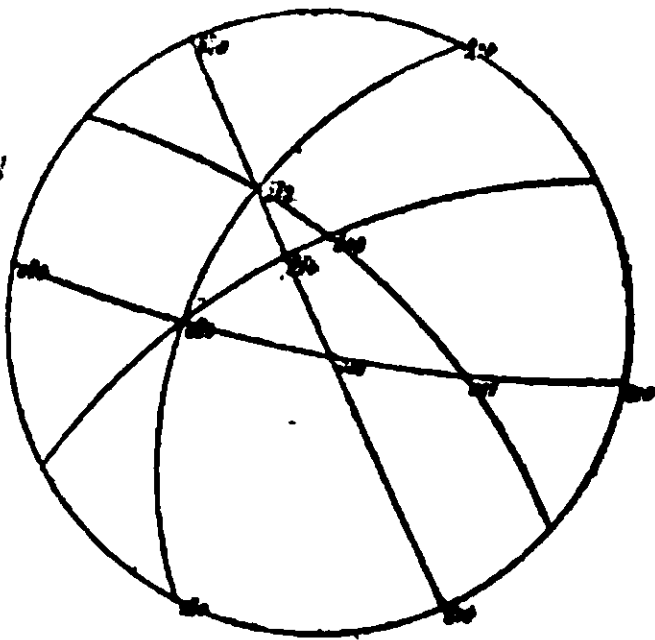
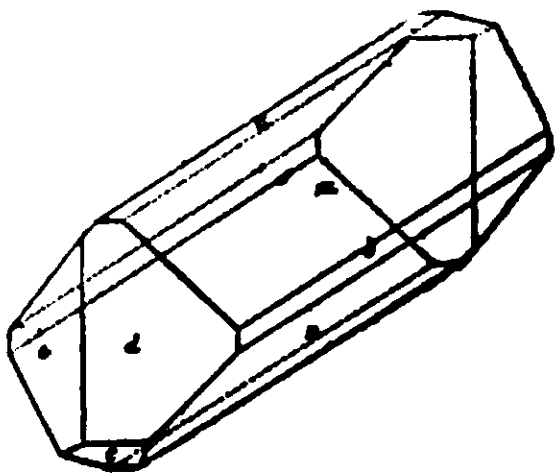
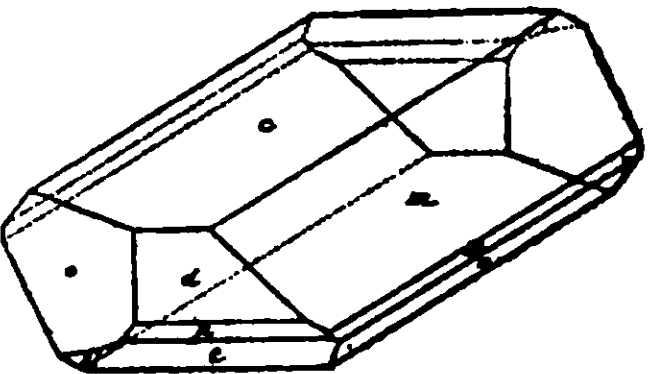
Cristalli trasparenti di color giallo citrino, ottenuti per raffreddamento da soluzione acquosa.

Sistema cristallino : triclino.

(fig. 9).

$a : b : c = 0{,}97165 : 1 : 1{,}16926$
$\alpha = 94^0{,}55'$ $\beta = 101^0{,}23'$ $\gamma = 100^0{,}29'$
$100 : 010 = 78^0{,}16'$, $100 : 001 = 77^0{,}27$,
$010 : 001 = 82^0{,}45'$.

Forme osservate: $b=(010)$, $c=(001)$, $d=(210)$, $e=(2\bar{1}0)$, $m=(011)$, $n=(01\bar{1})$, $s=(\bar{2}03)$, $p=(\bar{2}\bar{1}2)$, $t=(\bar{2}\bar{1}4)$, fig. 9).

Combinazioni rinvenute: *cmnds* , *mndebc* , *mndebc* (fig. 10), *cmentdb*, *cmendtcsp* (fig. 11).

(fig. 10).

(fig. 11).

Angoli	Calcolati	Misnrati			
		medie	n.	limiti	
$m : n = 011 : 01\bar{1}$	81°,11'	81°,08'	3	80°,58'	81°,25'
$c : m = 001 : 011$	45 ,14	45 ,10	3	45 ,01	45 ,17
$b ; m = 010 : 011$	37 ,31	37 ,32	2	37 ,16	37 ,48
$c : n' = 001 : 0\bar{1}1$	53 ,35	53 ,39	6	53 ,32	53 ,44
$b : n = 010 : 01\bar{1}$	43 ,40	43 ,45	1	. . .	. . .
$c : d = 001 : 001$	76 ,33	76 ,28	9	76 ,11	76 ,44
$d : p = 210 : 21\bar{2}$	•	38 ,56	6	38 ,52	38 ,59
$p : t = 21\bar{2} : 21\bar{4}$	•	24 ,32	6	24 ,29	24 ,35
$d : t = 210 : 21\bar{4}$	63 ,28	63 ,31	4	63 ,23	63 ,44
$c' : t = 00\bar{1} : 21\bar{4}$	39 ,59	40 ,02	5	39 ,38	40 ,12
$c' : s = 00\bar{1} : 20\bar{3}$	43 ,23	43 ,27	3	43 ,16	43 ,34

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$c : e = 001 : 2\bar{1}0$	81°,12'	81°,16'	3	81°,11'	81°,24'
$b : d = 010 : 210$	54 ,51	54 ,53	1	. . .	. . .
$d : e = 210 : 2\bar{1}0$	•	51 ,14	7	51 ,08	51 ,81
$b' : e = 0\bar{1}0 : 2\bar{1}0$	73 ,55	73 ,44	2	73 ,30	73 ,58
$m : e = 011 : 2\bar{1}0$	95 ,59	95 ,55	4	95 ,32	96 ,22
$m : d = 011 : 210$	56 ,18	56 ,14	4	56 ,01	56 ,34
$m : p = 011 : 21\bar{2}$	86 ,34	86 ,44	1	. . .	. . .
$m' : s = 0\bar{1}\bar{1} : 20\bar{3}$	64 ,58	64 ,56	1	. . .	. . .
$s : p = 20\bar{3} : 21\bar{2}$	28 ,28	28 ,20	1	. . .	. . .
$m' : t = 0\bar{1}\bar{1} : 21\bar{4}$	73 .40	73 ,47	1	. . .	. . .
$n : s = 01\bar{1} : 20\bar{3}$	57 ,51	57 ,54	1	. . .	. . .
$s : t = 20\bar{3} : 21\bar{4}$	16 ,15	16 ,20	2	15 ,59	16 ,41
$n : t = 01\bar{1} : 21\bar{4}$	41 ,37	41 ,44	1	. . .	. . .
$n' : e = 01\bar{1} : 2\bar{1}0$	70 ,39	70 ,42	3	70 ,28	70 ,51
$e : p = 2\bar{1}0 : 21\bar{2}$	•	61 ,10	4	61 ,01	61 ,19
$p : n = 21\bar{2} : 01\bar{1}$	•	48 ,11	4	48 ,04	48 ,19
$n' : d = 0\bar{1}1 : 210$	107 ,47	107 ,45	5	107 ,33	108 ,02
$e : s = 2\bar{1}0 : 20\bar{3}$	60 ,49	60 ,49	1	. . .	. . .
$e : t = 2\bar{1}0 : 21\bar{4}$	74 ,10	74 ,03	3	73 ,56	74 ,15
$d : s = 210 : 20\bar{3}$	63 ,49	63 ,52	3	64 ,44	64 ,06

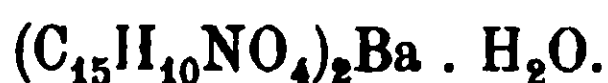
I cristalli meglio conformati sono in forma di corti prismi sviluppati secondo l' asse *a* e si presentano con maggior numero di facce alle estremità (fig. 11) : quelli più semplici (fig. 10) si mostrano più grandi, quasi opachi e poco atti alle misure. Le facce *m*, *b*, *c* sono quasi sempre poliedriche e raramente forniscono immagini semplici e distinte, le altre dànno nei casi ordinarii misure soddisfacenti.

Le misure riportate nel quadro risultano dall'esame di un numero rilevante di cristalli.

Sfaldatura non osservata.

Sulle facce C ed *n* furono osservate estinzioni ottiche obblique ai loro spigoli di combinazione.

7. *Fenilparanitrocinnamato baritico*

$$(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \,.\, H_2O.$$

Cristalli trasparenti di colore gialliccio paglino ottenuti per raffreddamento da soluzione acquosa.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 0{,}88962 : 1 : 0{,}83436$$
$$\beta = 89^0{,}19'.$$

Forme osservate : $b = (010)$, $m = (110)$, $s = (310)$, $n = (313)$.

Combinazioni rinvenute : *bmn*, *bmns* (fig. 12).

(fig. 12).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
b : *m* = 010 : 110	•	48°,29'	11	48°,11'	48°,33'
m : *m*' = 110 : 1̄10	83°,02'	83 ,08	5	82 ,58	83 ,20
b : *n* = 010 : 313	•	79 ,06	5	78 ,54	79 ,17
n : *n*' = 313 : 3̄13	21 ,48	21 ,46	2	21 ,44	21 ,48
m : *n* = 110 : 313	•	49 ,01	5	48 ,53	49 ,12
m : *n*' = 110 : 3̄13	66 ,06	66 ,03	1	. . .	. . .
m : *s* = 110 : 310	25 ,05	25 ,04	4	24 ,49	25 ,33
m : *s*' = 110 : 3̄10	57 ,57	57 ,52	1	. . .	. . .

Cristalli in forma di piccole tavolette romboidali con le facce

m ed *n* molto ristrette, raramente poi tra le facce *m* ed *m'* appariscono, appena percettibili, le faccette *s*. Le immagini date dalle facce sono abbastanza buone per le misure.

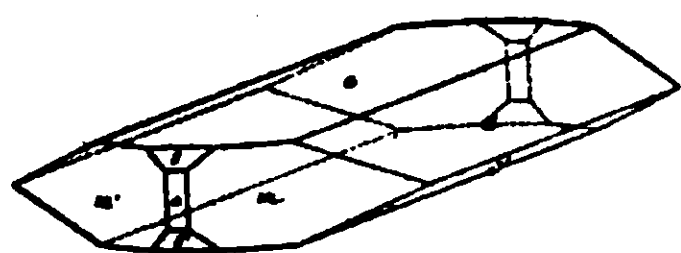
Sfaldatura non osservata.

Sulla faccia *b* vi è estinzione ottica inclinata all'asse *c*, nell'angolo β ottuso, di 27°,58′ (media di due misure) per il giallo.

8. *Etere metilico dell'acido fenilortonitrocinnamico*

$C_{15}H_{10}NO_4 . CH_3$.

Cristalli trasparenti di color giallo paglino, fondenti a 75–76°, ottenuti per raffreddamento da soluzione alcoolica.

Sistema cristallino: rombico.

a : *b* : *c* = 0,71023 : 1 : 089131.

(fig. 13).

Forme osservate: *a*=(100), *c*=(001), *s*=(101), *d*=(012), *m*=(110).

Combinazioni rinvenute: *cmd*, *cmds*, *cdmas* (fig. 13).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
a : *m* = 100 : 110	35°,23'	35°,23' ½	2	35°,23'	35°,24'
m : *m'* = 110 : $\bar{1}$10	*	70 ,46	12	70 ,23	70 ,58
a : *s* = 100 : 101	38 ,33	38 ,27	4	38 ,01	38 ,54
c : *s* = 001 : 101	51 ,27	51 ,32	3	51 ,17	51 ,48
c : *m* = 001 : 110	90 .00	90 ,06	4	89 ,42	90 ,32
c : *d* = 001 : 012	24 ,01	24 ,12	7	23 ,53	24 ,26
d : *d'* = 012 : 01$\bar{2}$	131 ,58	131 ,50	6	131 ,33	132 ,02
d : *m* = 012 : 110	*	76 ,22	7	76 ,02	76 ,51
m : *s* = 110 . 101	50 ,23	50 ,20	3	50 ,16	50 ,28

Cristalli in forma di grosse tavolette, spesso esagonali, più o

meno allungate nel senso dell'asse *a*. Le facce *c* sono sempre predominanti, le facce *a* ed *s*, se non mancano, sono sempre piccolissime. Le facce *a* sono ordinariamente poliedriche a causa dell'unione ipoparallela degli individui che spesso compongono i cristalli e solo in rari casi hanno permesso buone misure goniometriche: le altre facce sogliono dare immagini abbastanza distinte.

Sfaldatura non osservata.

Sulla faccia *c* potettero solo riconoscersi estinzioni ottiche parallele agli spigoli [*ed*].

9. *Etere metilico dell'acido femilmetanitrocinnamico*

$$C_{15}H_{10}NO_4 \,.\, CH_3.$$

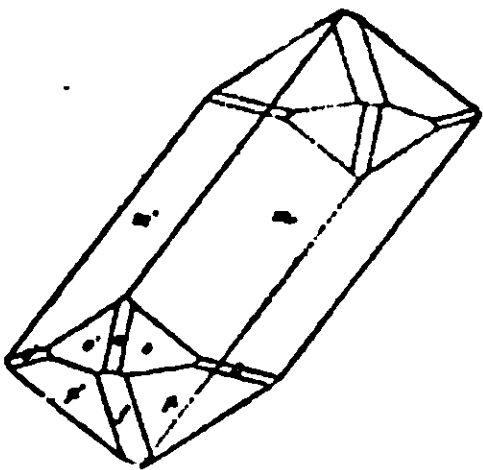
Cristalli trasparenti alquanto giallicci, fondenti a 78–79°, ottenuti per raffreddamento da soluzione alcoolica ed anche, ma poco misurabili, da soluzione eterea.

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 0{,}51957 : 1 : 0{,}68334$$
$$\beta = 71^0{,}26'.$$

fig. 14.

Forme osservate: $m = (011)$, $e = (101)$, $f = (10\bar{1})$, $s = (120)$, $o = (111)$, $p = (11\bar{1})$.

Combinazioni osservate: *mp*, *mpos*, *mpof*, *mpfs*, *mpofe*, *mpofes* (fig. 14).

Angoli	Calcolati	Misurati medie	n.	limiti	
$e : f = 101 : 10\bar{1}$	73°,41'	73°,32'	1	...	...
$m : m' = 011 : 0\bar{1}1$	*	65 ,52	10	65°,50'	65°,58'
$f : m'' = 10\bar{1} : 01\bar{1}$	69 ,14	69 ,11	3	69 ,06	69 ,18
$m : s = 011 : 120$	55 ,07	55 ,03	2	54 ,50	55 ,16
$o : e = 111 : 101$	18 ,56	18 ,49	4	18 ,41	18 ,54

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$o : o' = 111 : 11\bar{1}$	37°,52'	37°,42'	1	. . .	. . .
$o : m = 111 : 011$	39 24	39 ,23	4	39°,14'	39°,29'
$o : m' = 111 : 0\bar{1}1$	65 ,10	65 ,08	2	65 ,02	65 ,14
$p : s = 11\bar{1} : 120$	40 ,01	40 ,05	2	40 ,01	40 ,06
$p : f = 11\bar{1} : 10\bar{1}$	25 ,13	25 ,14	10	25 ,08	25 ,26
$p : p' = 11\bar{1} : 0\bar{1}\bar{1}$	*	50 ,26	9	50 ,23	50 ,29
$m'' : p = 01\bar{1} : 11\bar{1}$	*	55 ,28	10	56 ,21	56 ,34
$m : p = 01\bar{1} : 11\bar{1}$	95 ,07	95 ,06	7	94 ,58	95 ,16
$o : p = 111 : 01\bar{1}$	67 ,45	67 ,46	4	67 ,39	67 ,50
$o : p' = 111 : 1\bar{1}\bar{1}$	84 ,08	84 ,07	7	84 ,02	84 ,16
$o : f = 111 : 10\bar{1}$	74 ,35	74 ,36	1	. . .	. . .
$e : p = 101 : 11\bar{1}$	75 ,17	75 ,15	4	75 ,14	75 ,16
$e : m'' = 120 : 01\bar{1}$	78 ,59	78 ,54	2	78 ,39	79 ,09

I cristalli sono in forma di prismi a sezione rombica molto allungati nel senso dell'asse *a*. Le facce dànno immagini più o meno buone per le misure, quelle però delle facce *m* sono molto multiple, specialmente nei cristalli più grandi. In alcune cristallizzazioni avute dalla stessa sostanza, fatte però in soluzione eterea, i prismi erano invece molto corti, con le facce, tranne le *p* tutte più o meno poliedriche e quasi per nulla atte alle misure.

Sfaldatura non osservata.

Sulle facce *m* le estinzioni ottiche furono trovate obblique ai loro spigoli di combinazione.

10. *Etere metilico dell' acido fenilparanitrocinnaamico*

$$C_{15}H_{10}NO_4 \,.\, CH_3.$$

Cristalli trasparenti giallicci, con punto di fusione 141-142°, ottenuti per raffreddamento della soluzione alcoolica.

Sistema cristallino : monoclino.

$a : b : c = 0,92914 : 1 : 0,70014$

$\beta = 73^0,32'$.

Forme osservate :

$a = (100)$, $b = (010)$, $n = (120)$, $o = (112)$, $p = (012)$.

Combinazioni rinvenute : *bnp*, *nbp*, *npo*, *bnpo*, *nbpo*, (fig. 15), *bnpa*, *bnpoa*.

(fig. 15).

Angoli	Calcolati	Misurati			
		medie	n.	limiti	
$n : n' = 120 : 1\bar{2}0$	121°,24'	121°,24'	1	. . .	. . .
$b : n = 010 : 120$	*	29 ,18	6	29°,09'	29°,27'
$a : n = 100 : 120$	60 ,42	60 ,53	5	60 ,25	61 ,21
$o : o' = 112 : 1\bar{1}2$	*	32 ,10	3	32 ,04	32 ,24
$b : o = 010 : 112$	73 ,55	73 ,55	2	73 ,48	73 ,58
$p : p' = 012 : 01\bar{2}$	37 ,07	37 ,12	3	37 ,04	37 ,18
$b : p = 010 : 012$	71 ,27	71 ,26	2	71 ,24	71 ,28
$n : o = 120 : 112$	*	59 ,27	5	59 ,21	59 ,30
$o : p = 112 : 012$	17 ,26	17 ,44	3	17 .22	18 ,05
$o : p' = 112 : 1\bar{1}2$	38 ,57	39 ,00	3	38 ,41	39 ,08
$n'' : p = \bar{1}20 : 012$	81 ,36	81 ,26	3	81 ,14	81 .39
$n : p = 120 : 012$	65 ,51	66 ,07	1	. . .	. . .
$n'' : o = \bar{1}20 : 112$	91 ,26	91 ,46	1	. . .	. . .

1 cristalli si presentano in prismi compressi molto allungati nell direzione dell' asse *c*. Le facce dànno in generale immagini poc buone per le misure goniometriche, per le facce *n* specialment si hanno raramente risultati soddisfacenti.

Sfaldatura non osservata.

Sulla faccia *b* furono trovate estinzioni ottiche inclinate all'ass *c*, nell'angolo β ottuso, di $52^0,20'$ (media di 4 misure) per il giallo

Oltre le sostanze esaminate in questo lavoro ne sono state ottenute varie altre della stessa serie, le quali, per quanti tentativi siano stati fatti, non si è ancora riuscito ad ottenerle in cristalli determinabili. Esse sono le seguenti :

Acido allofenilmetanitrocinnamico. In ciuffi formati da aghetti setosi bianchi.

Acido fenilparanitrocinnamico. In aghetti di color giallo paglino; qualche volta poi in cristalli giallicci, poco splendenti e non misurabili.

Acido allofenilparanitrocinnamico anidro. Polvere di color giallo canario appannata.

Fenilmetanitrocinnamato sodico : $C_{15}H_{10}NO_4Na\ .\ 6H_2O$. In squamette untuose al tatto costituite di aghetti setosi bianchicci.

Fenilparanitrocinnamato sodico : $C_{15}H_{10}NO_4Na\ .\ 4H_2O$. Simile al precedente di color gialliccio.

Fenilortonitrocinnamato baritico : $(C_{14}H_{10}NO_4)_2Ba\ .\ 5H_2O$. Aghetti setacei di color giallo paglino aggruppati a rosette.

Fenilortonitrocinnamato baritico : $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba\ .\ 8H_2O$. Aghetti trasparenti di color giallo canario.

Fenilmetanitrocinnamato baritico : $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba\ .\ 2H_2O$. Aghetti sottilissimi di color giallo paglino.

Allofenilparanitrocinnamato baritico : $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba\ .\ 3H_2O$. Ciuffi formati da aghetti setosi gialli.

Sono stati ottenuti anche gli isomeri degli eteri metili, i corrispondenti sali di argento e gran parte dei corrispondenti amidoderivati, tutti non ancora definibili cristallograficamente.

È da sperarsi che in seguito alcune almeno di queste sostanze potranno prestarsi alle determinazioni cristallografiche ed allora formerà argomento di un altro prossimo lavoro l' esposizione dei risultati ottenuti insieme alla comparazione fra i cristalli delle sostanze di questa serie e quelli di altre analoghe.

Sulla massima temperatura di formazione e la temperatura di decomposizione di alcuni cloruri di diazocomposti della serie aromatica;

di G. ODDO.

(*Giunta il 4 aprile 1895*).

In un lavoro pubblicato nel 1890 ([1]) esposi che volendo preparare le fluoronitrobenzine m- e p- feci agire sulle soluzioni delle basi in grande eccesso di HFl, a temperatura vicina a quella dell' ebollizione, la soluzione acquosa di nitrito sodico. Però mentre quasi contemporaneamente Ekbom e Mauzelius ([2]) con lo stesso processo ottennero le fluoronaftaline α- e β-, io ricavai delle soluzioni che filtrate e trattate con molta acqua si rappigliavano in una massa gialla gelatinosa.

Non studiai allora la costituzione di tali sostanze; ma per l' elevata temperatura alla quale era avvenuta la reazione e la solubilità dei prodotti nell' eccesso di acido fluoridrico fui condotto ad ammettere che si fossero formati degli amidoazo, i cui sali, poco stabili per la presenza nella molecola dei gruppi $-NO_2$, si decomponevano diluendo con acqua la soluzione fluoridrica.

Intanto lo studio di tali sostanze mi ha dimostrato che esse sono dei diazoamidocomposti. Esse difatti trattate con acido cloridrico in tubo chiuso danno le corrispondenti cloronitrobenzine assieme alle basi libere; fuse con β-naftol danno gli azofenoli e trattate con 1 mol. di idrato potassico e 1 mol. di joduro di etile in soluzione nell'alcool assoluto danno i derivati etilici. Per tutti i caratteri chimici e fisici si mostrano identici alla m-dinitrodiazoamidobenzina e alla p-dinitrodiazoamidobenzina che furono ottenute la prima volta da Griess ([3]) e descritti meglio in seguito da Meldola e Streatfeild ([4]).

Per ispiegare la loro formazione si doveva ammettere che il prodotto della reazione contenesse in soluzione il sale di diazo as-

([1]) Gazz. chim. ital. vol. XX, pag. 645.

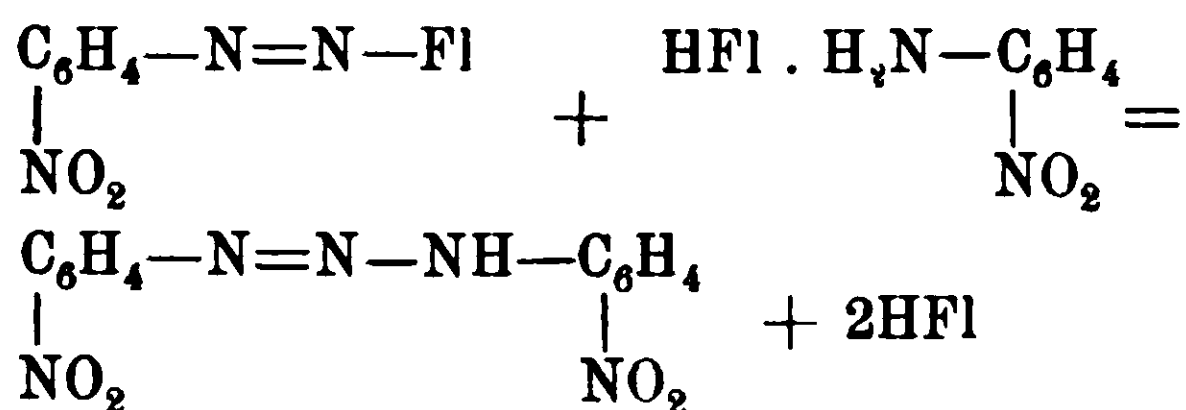
([2]) Berichte d. deut. ch. Ges. XXII, 1846.

([3]) Annalen **121**, 272.

([4]) Journal of the Chem. Soc. 1886, I, pag. 624 e 1887, I, pag. 102 e 434.

sieme al sale della base rimasta in parte inalterata e che soltanto quando si diluiva con acqua avvenisse la nota combinazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N=N-Fl \\ | \\ NO_2 \end{array} + \begin{array}{l} HFl \,.\, H_2N-C_6H_4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad NO_2 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N=N-NH-C_6H_4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NO_2 \qquad\qquad\qquad NO_2 \end{array} + 2HFl$$

Eseguii allora le seguenti esperienze per dimostrare che, contrariamente alle nozioni che si avevano finora, anche a temperatura molto elevata potessero formarsi ed essere stabili dei sali di diazocomposti:

1° Adoperai invece di acido fluoridrico l'acido cloridrico e ottenni i medesimi risultati. D'allora in poi impiegai in tutte le ricerche quest'ultimo acido.

2° Sul prodotto della reazione, preparato con la p-nitroanilina e acido cloridrico, riscaldato sino all'ebollizione, feci gorgogliare una rapida corrente di vapore acqueo: distillò p-cloronitrobenzol, nel pallone della distillazione cristallizzò dopo raffreddamento il p-nitrofenol e dalle acque filtrate alcanilizzate con soda precipitò p-nitroanilina.

3° Feci agire circa 4 eq. di nitrito sodico sopra 1 eq. di base a circa 100°. Diluendo con acqua il prodotto della reazione non si ottenne il solito precipitato giallo gelatinoso, ma con la soluzione di β-naftol nella soda o con quella di cloridrato di p-nitroanilina si ottennero l'azofenolo e il diazoamido corrispondenti.

4° Stabilito a questo modo che il prodotto della reazione, sebbene questa si compisse a circa 100°, doveva contenere del salo di diazo, tentai di isolarlo allo stato puro e secco, e ci sono riuscito, nelle condizioni che esporrò nella parte sperimentale, facendo gorgogliare una corrente di anidride nitrosa sulla soluzione cloridrica della p-nitroanilina riscaldata a 85-90°. Preparai d'altra parte lo stesso sale facendo agire a freddo il nitrito di amile sulla soluzione del cloridrato di p-nitroanilina in alcool assoluto e potei constatare l'identità dei due prodotti.

Intanto nello studio del cloruro di p-diazonitrobenzina, che non era finora conosciuto, un fatto si rese degno di nota, che cioè allo

stato secco tale sale si decompone con detonazione a 85°, mentre io l'avevo preparato ad 85-90° ed anche sino a 100° potei dimostrarne la formazione.

Questo risultato mi spinse a studiare quali relazioni esistono tra la temperatura di decomposizione dei cloruri di alcuni altri diazocomposti e la massima temperatura alla quale essi si possono formare.

I cloruri dei diazo allo stato secco non erano stati finora preparati. Col metodo descritto da Griess è riuscita relativamente più facile la preparazione dei nitrati, più difficile quella dei solfati e ancora più difficile quella dei cloruri. Lo stesso Griess non descrisse nemmeno il cloruro di diazobenzina secco.

Questo sale fu preparato soltanto recentemente da Knoevenagel (1) impiegando invece della corrente di anidride nitrosa il nitrito di amile e la soluzione in alcool assoluto del cloridrato della base.

Adoperando lo stesso processo, con alcune modificazioni, ho preparato finora i seguenti cloruri dei quali riporto accanto la temperatura di decomposizione :

cloruro di p-nitrodiazobenzina, si decompone con detonazioae a 85°;
„ m- „ „ „ 118°;
„ α-diazonaftalina, fonde decomponendosi senza detonazione a 96°.
„ o-diazofenolo, si decompone senza detonazione a 152°.

D'altra parte ho constatato, nel modo che descriverò nella parte sperimentale, che questi sali si possono formare sino alle seguenti temperature :

Cloruro di p-nitrodiazobenzol sino a 100° in notevole quantità;
„ m- „ „ „ in minore quantità;
„ α-diazonaftalina soltanto sino a 60°;
„ o-diazofenol a temperatura inferiore ai 60°.

Knoevenagel nel descrivere il cloruro di diazobenzolo non ne diede la temperatura di esplosione. Io perciò ho preparato di nuovo questo sale ed ho constatato che esso detona a 92° e si forma anche sino alla temperatura di 60-70°.

È degno di nota il fatto che mentre il cloruro di p-nitrodiazobenzina si può formare alla temperatura più elevata fra tutti i

(1) Berichte 1890, p. 2996.

diazo che ho finora studiati, allo stato secco poi esplode alla temperatura più bassa. Viceversa avviene col cloruro di o-diazofenolo.

Io continuerò questo studio cercando di indagare possibilmente la causa di questa differenza di comportamento tra i sali di diazo allo stato secco e in soluzione.

p-nitroanilina in soluzione in eccesso di acido cloridrico e nitrito sodico a circa 90°.

Gr. 13,8 di p-nitroanilina furono versati in circa 100 cc. di acido cloridrico del commercio e tra 90-100° furon trattati con eq. 1 ½ di nitrito sodico. Il prodotto della reazione filtrato dopo raffreddamento e diluito con acqua si rapprese in una massa gelatinosa gialla che venne purificata per ripetute cristallizzazioni da alcool amilico e da alcool etilico assoluto.

All'analisi :

Gr. 0,2684 di sostanza fornirono gr. 0,4956 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_{12}H_9N_5O_4$
C	50,35	50,17
H	3,36	3,14

La sostanza pura fonde decomponendosi a 220-225° come fu anche osservato recentemente da Meldola e Streattfeild [1]. La preparai col metodo descritto da questi autori e potei provare l'identità dei due prodotti.

m-nitroanilina in soluzione in eccesso di acido cloridrico a circa 90°.

Si operò come nel caso precedente. Diluendo con acqua il prodotto della reazione si ottenne pure un precipitato gelatinoso, però molto meno abbondante dell'altro, che aumentava aggiungendo della soluzione acquosa di acetato sodico.

Il prodotto venne purificato per ripetute cristallizzazioni da alcool amilico e alcool etilico assoluto.

(1) Journal of the Ch. Soc. 1895, p. 50.

All'analisi:

Gr. 0,3104 di sostanza fornirono gr. 0,5712 di CO_2 e gr. 0,1005 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_{12}H_9N_5O_4$
C	50,19	50,17
H	3,59	3,14

La sostanza pura fonde a 193-195°. È poco solubile in alcool, benzina, cloroformio, etere, ligroina e solfuro di carbonio. Mostra tutti i caratteri della m-dinitrodiazoamidobenzina di Griess, che ho pure preparata col metodo descritto da Meldola e Streatfoild (1).

Sul composto meta furono eseguite le seguenti esperienze per dimostrarne la costituzione (2).

Azione dell'acido cloridrico.

In un tubo furono chiusi gr. 0,50 di sostanza assieme con circa cc. 15 di acido cloridrico fumante e furono riscaldati a 150° per circa 5 ore. Il prodotto della reazione distillato a vapor d'acqua fornì un olio che estratto con etere e cristallizzato dall'alcool fuse a 44°. Era quindi m-cloronitrobenzina. Il residuo della distillazione fu filtrato, evaporato quasi a secco e ripreso con poca acqua.

Questa soluzione con soda diede precipitato giallo fioccoso che cristallizzato dall'acqua fuse a 114°. Era m-nitroanilina.

Fusione con β-naftol.

Gr. 0,50 di sostanza furono mischiati con un peso uguale di β-naftol e il miscuglio, messo in uu tubo da saggio, fu riscaldato a bagno di acido solforico. A 144° fuse e delle bollicine di gas si svilupparono. Si continuò a riscaldare tra 140 e 150° sino a che non si notò più sviluppo di bolle di gas. Il prodotto della reazione

(1) L. c.

(2) Le esperienze per dimostrare che i composti in esame erano diazoamidocomposti furono eseguite dallo studente signor G. Scimeca, ed in parte anche a sue spese; a lui porgo i miei ringraziamenti. Egli ha eseguito inoltre dei tentativi per trasformare questi diazoamido negli isomeri amido-azo, ma ancora non ha raggiunto lo scopo.

venne purificato lavandolo prima con alcool ordinario e cristallizzandolo poscia ripetutamente dall'alcool assoluto.

All'analisi :

Gr. 0,2542 di sostanza fornirono gr. 0,6101 di CO_2 e gr. 0,0908 di H_2O.

	trovato °/₀	calcolato per $NO_2-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_6OH$
C	65,46	65,52
H	3,97	3,75

Fonde a 192-194°. È identico al m-nitrobenzolazo-β-naftol preparato da Meldola per l'azione del nitrito sodico sulla nitrobenzolazo-β-naftilammina in soluzione nell'acido acetico [1].

Derivato etilico.

Gr. 9,06 di sostanza furono trattati in un pallone asciutto con circa cc. 250 di alcool distillato sulla calce, gr. 1,90 di potassa disciolta in alcool e raffreddando esternamento con gr. 6 di joduro di etile, e messi a ricadere per circa 10 ore.

Dopo raffreddamento tutto si rapprese in una massa gialla cristallina, che venne purificata per ripetute cristallizzazioni da alcool amilico, dov'è molto solubile.

All'analisi :

Gr. 0,2349 di sostanza fornirono gr. 0,4638 di CO_2 e gr. 0,0939 di H_2O.

	trovato °/₀	calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_4$
C	53,84	53,33
H	4,44	4,12

La sostanza fonde a 117-119°, come il composto preparato da Meldola e Streatfeild [2].

Resta stabilito a questo modo che diluendo il prodotto della reazione del nitrito sodico sulle p- e m-nitroanilina disciolte in eccesso di acido cloridrico e a 90-100° si formano diazoamidocomposti.

---

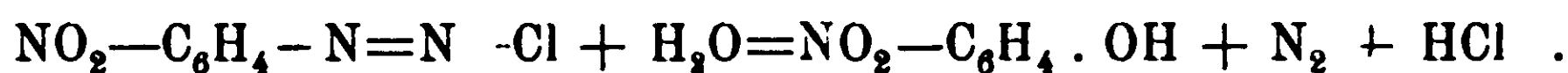
(1) Berichte 1888, 601.

(2) L. c.

Le esperienze eseguite per dimostrare che anche a quella elevata temperatura si possono formare dei sali di diazo ed essere stabili sono le seguenti:

1° Gr. 7 di p-nitroanilina disciolti in circa 60 cc. di acido cloridrico furono trattati tra 90 e 100° con 1 $^1/_2$ eq. di nitrito sodico. Il prodotto della reazione fu filtrato e dopo averlo riscaldato sino quasi all' ebollizione fu fatto attraversare da una rapida corrente di vapor acqueo. Distillò molto p-cloronitrobenzina, bianca, cristallizzata in aghi, p. f. 83°, insolubile negli alcali. Eliminata questa sostanza col raffreddamento delle acque madri si formò una massa cristallina di lunghi aghi che raccolti e lavati con acqua, erano solubili negli alcali e fondevano alla temperatura del p-nitrofenolo 112-114°. Le acque filtrate, alcalinizzate con soda, diedero un abbondante precipitato giallo, che cristallizzato dall' acqua fuse a 147° ed era p-nitroanilina.

Di questi tre prodotti ottenuti evidentemente i primi due si erano formati per l'azione dell'acido cloridrico e del vapor acqueo sul cloruro di p-diazonitrobenzina, secondo le note equazioni:

$$NO_2{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}Cl = NO_2{-}C_6H_4 . Cl + N_2$$
$$NO_2{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}Cl + H_2O{=}NO_2{-}C_6H_4 . OH + N_2 + HCl \ .$$

la terza proveniva dalla base rimasta inalterata durante la reazione.

2° Gr. 4 di p-nitroanilina furono disciolti in circa 50 cc. di acido cloridrico e trattati con la soluzione acquosa concentrata di 4 eq. di nitrito sodico alla temperatura di 90-100°. Il prodotto della reazione filtrato e diluito con acqua non diede la solita massa gialla gelatinosa. Questa però si formò aggiungendovi una soluzione acquosa di cloridrato di p-nitroanilina. Similmente trattando tale prodotto con soluzione alcalina di β-naftol diede colorazione e precipitato di colorito rosso mattone.

Cloruro di p-nitrodiazobenzina secco preparato a 90°.

Gr. 3 di cloridrato di p-nitroanilina polverizzato furono sospesi in circa 15 cc. di acido cloridrico e dopo avere riscaldato tutto in un grande tubo da saggio a 85-90° a bagno di acqua salata fu

fatta passare una rapida corrente di anidride nitrosa (da acido nitrico d. 1,35 e anidride arseniosa). Dopo pochi minuti tutto il sale si era disciolto e dopo pochi secondi ancora incominciò a manifestarsi un principio di decomposizione con sviluppo di piccole bolle di gas da tutta la massa del liquido e formazione di un olio che si raccoglieva alla superficie. Fu sospesa allora la corrente, il prodotto fu decantato subito in una capsula e dopo raffreddamento fu filtrato. Alcune goccie del filtrato diluite con acqua diedero uno scarso precipitato giallo fiocconso. Il rimanente fu versato in un pallone a turacciolo smerigliato e trattato con circa 3 voi. di alcool assoluto e poscia con etere assoluto sino ad intorbidamento lattiginoso carico di tutta la massa. Molto di raro avviene che col riposo si formino dei cristalli, che in tal caso sono lunghi da 2 a 3 cm. Ordinariamente da questo liquido lattiginoso si deposita la soluzione acquosa concentrata del sale del diazo. Si decanta allora lo strato etereo, il residuo acquoso si tratta di nuovo con circa 3 vol. di alcool e poco etere: senza dubbio avviene tosto la precipitazione di piccoli cristalli aghiformi; alla soluzione decantata si aggiunge nuova quantità di etere assoluto, precipita così ancora della soluzione acquosa che viene trattata come la precedente. A questo modo si possono ottenere diverse frazioni del sale diazo cristallizzato. Per purificarle si decanta il liquido per quanto più completamente è possibile, si lava diverse volte con etere sino a che questo resta quasi incoloro, si ridisciolgono i cristalli in alcool assoluto e si riprecipitano e si lavano di nuovo con etere. Si versa poi tutto in un bicchiere in presenza di etere, e dopo avere decantato tutto l'etere (ciò che riesce facilmente perchè i cristalli sono molto più pesanti e si raccolgono col riposo al fondo del recipiente) si dissecca su acido solforico, in presenza di paraffina.

All'analisi:

I. gr. 0,1246 di sostanza bolliti con acqua in corrente di anidride carbonica fornirono cc. 15 di azoto alla temperatura di 15°,6 e alla pressione di mm. 759.

II. gr. 0,3307 di sostanza fornirono gr. 0,2527 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $NO_2-C_6H_4-N{=}N-Cl$
N diazoico	14,04	15,09
Cl	18,89	19,13

Il rendimento è alquanto notevole.

Il cloruro di p-nitrodiazobenzina completamente secco è cristallizzato in aghi bianchi che dopo alcuni giorni diventano giallastri anche se si conservano in un disseccatore ad acido solforico. All'aria non è deliquescente. Riscaldato in un tubo da saggio detona, detona pure ına leggermente con un colpo secco: per raggiungere questo scopo se ne attacca un poco ad un martello di ferro e si percuote fortemente contro una superficie pure di ferro. Si rammollisce a 80° e fonde decomponendosi e talvolta con detonazione a 85°. È molto solubile nell'acqua, questa soluzione dà subito un precipitato se il sale di diazo contiene ancora delle tracce del cloridrato della base primitiva. La soluzione acquosa ha reazione fortemente acida. Trattata con soda dà un precipitato rosso mattone; precipitato dello stesso colore dà con la soluzione di β-naftol nella soda (1 mol. : 1 mol.); con soluzione di cloridrato di p-nitroanilina dà il solito precipitato giallo gelatinoso. È abbastanza solubile in alcool, insolubile nella benzina, nella ligroina e nel cloroformio sia a freddo che a caldo.

Cloruro di p-nitrodiazobenzina preparato a bassa temperatura.

Gr. 2 di cloridrato di p-nitroanilina anidro (1 mol.) furono disciolti in circa 30 cc. di alcool assoluto e gr. 2,54 di acido cloridrico (d. 1,16) (2 mol.) e raffreddando esternemente con neve furono trattati agitando con gr. 2 di nitrito di amile (piccolo eccesso su 1 eq.). Dopo circa 2 ore il prodotto della reazione di colorito rosso carico fu filtrato in un fiasco a turacciolo smerigliato, diluito con un altro poco di alcool assoluto e precipitato con circa 200 cc. di etere assoluto. Il precipitato bianco costituito da piccoli cristalli aghiformi, venne purificato come nel caso precedente.

All'analisi:

Gr. 0,3123 di sostanza fornirono gr. 0,2356 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $NO_2-C_6H_4-N{=}N-Cl$
Cl	18,64	19,13

Il rendimento è molto abbondante.

Per tutti i caratteri fisici e chimici questo sale si comporta come l'altro preparato a 90°, mi risparmio quindi di ripeterli.

Tutti i sali che seguono li ho preparati a bassa temperatura.

Cloruro di m-nitrodiazobenzolo.

Fu preparato nelle medesime condizioni del precedente, sostituendo al cloridrato di p-nitroanilina quello di m-nitroanilina. Siccome questo sale è meno solubile nell' alcool assoluto, nella precipitazione del sale di diazo con etere non è necessario aggiungere altra quantità di alcool assoluto.

All'analisi:

Gr. 0,3950 di sostanza fornirono gr. 0,2997 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $NO_2 \cdot C_6H_4-N{\equiv}N-Cl$
Cl	18,78	19,13

Il rendimento è molto abbondante. Il sale anidro è bianco, deliquescente all'aria. Esplode sia con riscaldamento in un tubo da saggio, sia con la percussione e più facilmente dell'isomero para. La temperatura di esplosione con notevole detonazione è 118^0 senza che la sostanza prima si sia alterata.

È molto solubile in acqua e questa soluzione rispetto ai reattivi dei sali di diazo si comporta come quella dell' isomero para. È solubile nell'alcool assoluto, insolubile nella benzina, nella ligroina e nel solfuro di carbonio sia a freddo che a caldo.

Cloruro di o-diazofenolo.

Furono impiegati, nelle condizioni sudette, gr. 1,46 di cloridrato di o-amminofenolo (1 mol.) gr. 2,22 di acido cloridrico (2 mol.), circa cc. 30 di alcool assoluto, gr. 1,20 di nitrito di amile (1 mol.) e circa cc. 200 di etere assoluto. Il sale che precipita è polverulento e quantunque sia stato lavato molte volte con etere, ridisciolto due volte in alcool assoluto, riprecipitato e lavato con etere assoluto, si mostra sempre di colorito bianco sporco.

All'analisi:

Gr. 0,3752 di sostanza fornirono gr. 0,3414 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $HO-C_6H_4-N{\equiv}N-Cl$
Cl	22,49	22,68

Il rendimento è molto abbondante.

Il sale anidro non è deliquescente all'aria : si decompone rapidamente a 152° senza detonazione; nemmeno detona se si riscalda rapidamente e in notevole quantità in un tubo da saggio o con la percussione. È solubilissimo nell' acqua , insolubile in benzina, ligroina e cloroformio.

Cloruro di α-diazonaftalina.

Furono adoperati nelle solite condizioni gr. 1,80 di cloridrato di α-naftilammina (1 mol.) gr. 2,22 di acido cloridrico (2 mol.), circa cc. 60 di alcool assoluto in cui il cloridrato della base è poco solubile e circa 800 cc. di etere assoluto. Anche in questo caso, quantuque avessi lavato il sale di diazo ottenuto ripetutamente con etere, l'avessi ridisciolto per due volte in alcool assoluto e riprecipitato e lavato con etere assoluto, si ottenne sempre in cristalli ocra chiaro splendenti.

All'analisi :

Gr. 0,3183 di sostanza fornirono gr. 0,2385 di AgCl.

	trovato %	calcolato por $C_{10}H_7-N{\equiv}N-Cl$
Cl	18,53	18,63

Il cloruro di α-diazonaftalina anidro fonde decomponendosi a 96° senza detonazione. Non detona anche se si riscalda rapidamente in un tubo da saggio e in notevole quantità, e nemmeno con la percussione. È insolubile in benzina, ligroina e cloroformio sia a freddo che a caldo.

Finalmente esprorrò le esperienze eseguite per determinare la temperatura massima alla quale si possono ottenere i sali dei diazocomposti descritti.

Constatai la formazione dei sali dei diazocomposti facendo uso dei seguenti reattivi in soluzione acquosa:

1° β-naftol e soda (1 mol. : 1 mol.);

2° cloridrato di p-nitroanilina;

3° cloridrato di anilina.

Nel caso in cui si era formato il sale di diazo si ottenevano col primo gli ossiazo e con gli altri due i diazoamidocomposti caratteristici. Questi ultimi con il sale di diazo che proveniva dalla p-nitroanilina si formarono anche in soluzione acida, con quello della m-nitroanilina in presenza di soluzione acquosa di acetato sodico, con le altre basi in soluzione debolmente alcalina.

Nel caso in cui non s'era formato il sale del diazo ricercato si avevano risultati completamente negativi che non lasciavano alcun dubbio sull'andamento della reazione.

Furono impiegati sempre 1 mol. in centigr. del cloridrato della base per 1 mol. di nitrito sodico. La quantità di acido cloridrico a causa della diversa solubilità dei differenti sali fu alquanto diversa. Se ne impiegarono cc. 25 per la p-, la m-nitroanilina e l'anilina; cc. 35 per l'amminofenolo e cc. 50 per l'α-naftilammina.

Il miscuglio del sale e dell'acido cloridrico veniva riscaldato in capsula di porcellana e la soluzione concentrata del nitrito sodico veniva aggiunta a goccia a goccia.

La temperatura durante la reazione si manteneva costante. Così operando:

a 100°.

Si trasformarono in diazocomposti che diedero le reazioni caratteristiche:

1° la p-nitroanilina;

2° la m-nitroanilina.

Invece con l'anilina, l'α-naftilammina e con l'amminofenolo non si ottennero nemmeno tracce dei corrispondenti diazo.

A 60°.

Si trasformano in diazocomposti, riconosciuti con le solite reazioni:

1° l'anilina (durante la reazione la temperatura salì sino quasi a 70°).

2° l'α-naftilammina.

Con l'amminofenolo invece non si notarono nemmeno tracce di diazo.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università. Aprile 1895.

Comportamento dell'acido tioacetico colle soluzioni saline;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 18 aprile 1895*).

Quando fu pubblicata la prima memoria (1) sulla sostituzione dell' acido tioacetico all' idrogeno solforato nell' analisi qualitativa fu detto che l'acido tioacetico a freddo produceva precipitati di colore diverso e che solamente a caldo si formavano i rispettivi solfuri. Ora avendo intrapreso lo studio di questi varii composti, qui ne riferisco i resultati.

Sali mercurici.

Nella letteratura (2) si trova che quando si fa agire a freddo l'acido tioacetico nei sali di mercurio si forma un precipitato bianco che presto diventa nero trasformandosi in solfuro e al quale è assegnata la formula $(CH^3COS)^2Hg$. Io credo che il vero tioacelato di mercurio fin qui non sia stato mai preparato date le vaghe notizie riguardanti le proprietà di tale composto. Infatti tutto indurrebbe a credere che il precipitato bianco ottenuto nel primo momento quando l'acido tioacetico agisce sui sali mercurici non fosse altro che il corrispondente tioacetico; ma analisi ripetute di questo composto bianco danno resultati ben differenti.

Facendo agire l' acido tioacetico su di una soluzione neutra e fredda di cloruro mercurico, si forma un precipitato bianco che va raccolto e lavato con molta sollecitudine riparandolo dalla luce. Asciugato perfettamente si lava con solfuro di carbonio puro e distillato due volte, per togliere qualche traccia di solfo libero proveniente dalla scomposizione dell'acido tioacetico. Seccato nel vuoto coll' acido solforico si presenta come una polvere bianca amorfa, solubile soltanto nell'acqua regia.

Questo composto è il clorosolfuro di mercurio $2HgS . HgCl^2$.

Gr. 0,5648 di sostanza dettero all'analisi gr. 0,4600 di Hg.

(1) R. Schiff e N. Tarugi, Gazz. chim. ital. 1895.

(2) Beilstein, Chem. Org. 1894.

Gr. 0,6894 di sostanza dettero all'analisi gr. 0,4356 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $2HgS . HgCl^2$
Hg %	81,4	81,63
S %	8,6	8,75

Facendo agire l' acido tioacetico su di una soluzione fredda di nitrato mercurico si forma sui primi un abbondante precipitato bianco che sollecitamente si lava e si asciuga. Indi si estrae con solfuro di mercurio purissimo e si asciuga di nuovo nel vuoto. È una polvere bianca amorfa, insolubile negli acidi, solubile nell'acqua regia che colla soda e l'ammoniaca diventa nera.

È il nitrato solfuro $2HgS . (NO^3)^2Hg$.

Gr. 0,7542 di sostanza dettero gr. 0,5750 di Hg.

Gr. 0,6845 di sostanza dettero gr. 0,401 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $2HgS . Hg(NO^3)^2$
Hg %	76,10	76,14
S %	8,05	8,13

Giacchè, come si vede, usando il cloruro mercurico, si forma il clorosolfuro e usando il nitrato mercurico, il nitrato solfuro, non sono riuscito per questa via a preparare il tioacetico di mercurio e per ottenerlo son ricorso a sali di mercurio di acidi deboli appartenenti alla chimica organica.

Se facciamo agire l'acido tioacetico sull'acetato mercurico in soluzione acquosa, si forma nei primi instanti un precipitato bianco impossibile a raccogliersi per la sua grande alterabilità; se invece si usa l'acetato di mercurio in soluzione alcoolica (a freddo s' intende) e a goccia goccia vi si faccia cadere l' acido tioacetico, si forma prima un precipitato bianco, che diventa quasi subito giallo canario e si trasforma in piccolissimi cristalli lucenti. Raccolto questo precipitato, è lavato e seccato con tutte le precauzioni accennate per il cloro e il nitrato solfuro. Analizzato però non è stato possibile avere resultati tali di avere un'idea del composto formatosi in queste condizioni. Venuto il sospetto che fosse un miscuglio trattai il precipitato con cloroformio e dopo ebollizione filtrai a caldo.

Dalla soluzione cloroformica, raffreddandosi, cristallizza un bel-

lissimo corpo bianco con riflessi madreperlacei. Seccato nel vuoto sull'acido solforico all'analisi dà per:
Gr. 0,5642 di sostanza gr. 0,3730 di HgS.
Gr. 0,4642 di sostanza gr. 0,6180 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3COS)^2Hg$
Hg %	56,99	57,17
S %	18,20	18,20

È perciò il tioacetato normale di mercurio.

Proprietà del tioacetato di mercurio $(CH^3COS)^2Hg$.

Il tioacetato di mercurio si presenta in bei cristalli madreperlacei untuosi al tatto e quando è puro non si altera nè alla luce nè all'aria. Si scioglie a caldo nel cloroformio, nella benzina, un poco anche nell'alcool e nel solfuro di carbonio. Fatto bollire con acqua non si altera. L'acido cloridrico diluito a freddo non vi reagisce, a caldo lo trasforma in una polvere bianca amorfa, solubile solo nell'acqua regia. Questo nuovo composto raccolto, lavato e seccato si è rivelato per il clorosolfuro di mercurio $2HgS . HgCl^2$.
Gr. 0,3684 di sostanza dettero gr. 0,2999 di Hg.
Gr. 0,3684 di sostanza dettero gr. 0,2326 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $2HgS . HgCl^2$
Hg %	81,40	81,63
S %	8,67	8,75

L'acido cloridrico concentrato trasforma a freddo il tioacetato di mercurio in clorosolfuro.

L'acido nitrico concentrato reagisce energicamente col tioacetato di mercurio trasformandolo in una polvere bianca amorfa, solubile solo nell'acqua regia. Raccolto questo precipitato bianco è lavato e seccato.

L'analisi prova trattarsi dello stesso nitrato solfuro sopra accennato.
Gr. 0,5432 di sostanza dettero gr. 0,4795 di HgS.
Gr. 0,6842 di sostanza dettero gr. 0,4042 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $2HgS . (NO^3)^2Hg$
Hg %	76,10	76,14
S %	8,16	8,13

Con acido solforico diluito a caldo il tioacetato si trasforma in una polvere amorfa gialla che è raccolta e lavata.

È il solfato solfuro $3HgS . HgSO^4$ identico al solfato tritiobasico di Spring [1] ottenuto per l'azione dell'acido nitrico sul tetrationato di mercurio.

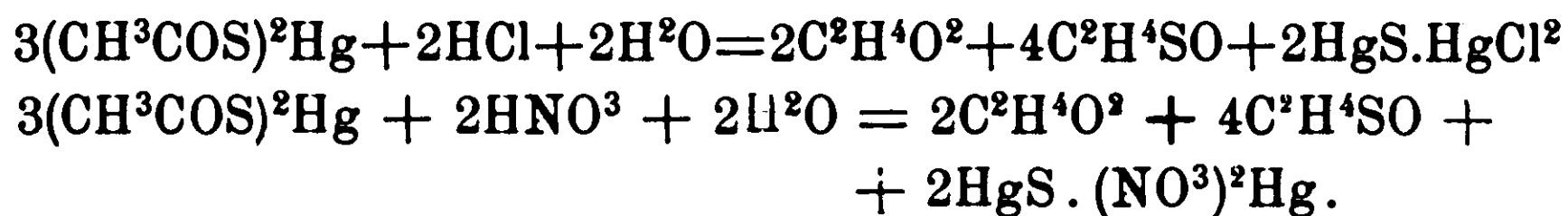
Gr. 0,4572 di sostanza dettero gr. 0,3670 di Hg.

Gr. 0,5684 di sostanza dettero gr. 0,5406 di $BaSO^4$.

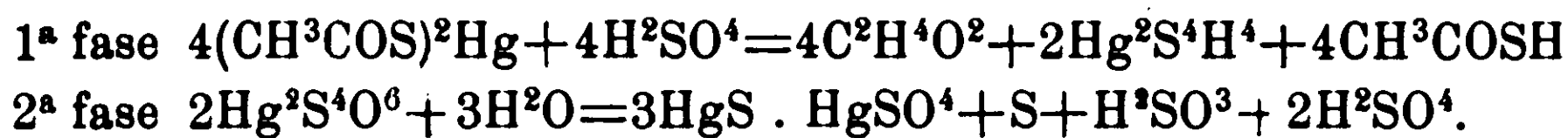
	trovato	calcolato per $3HgS . HgSO^4$
Hg %	80,27	80,64
S %	13,07	12,90

Con probabilità quindi per ciò che riguarda l'azione dell'acido cloridrico e nitrico si può ammettere che avvengano le seguenti reazioni :

$$3(CH^3COS)^2Hg+2HCl+2H^2O=2C^2H^4O^2+4C^2H^4SO+2HgS.HgCl^2$$

$$3(CH^3COS)^2Hg + 2HNO^3 + 2H^2O = 2C^2H^4O^2 + 4C^2H^4SO + \\ + 2HgS . (NO^3)^2Hg.$$

In quanto all'azione dell'acido solforico si potrebbe spiegare ammettendo che nei primi instanti si formasse del tetrationato di mercurio che poi alla sua volta si decomponesse nel solfato tritiobasico, solfo e acido solforico e ciò secondo le equazioni :

$$1^a \text{ fase } 4(CH^3COS)^2Hg+4H^2SO^4=4C^2H^4O^2+2Hg^2S^4H^4+4CH^3COSH$$

$$2^a \text{ fase } 2Hg^2S^4O^6+3H^2O=3HgS . HgSO^4+S+H^2SO^3+2H^2SO^4.$$

Il solfuro di ammonio trasforma il tioacetato di mercurio in un composto nero che raccolto, lavato e seccato all'analisi si rivela solfuro mercurico.

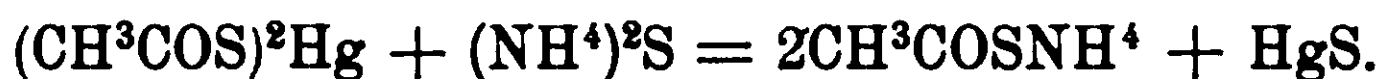
Gr. 0,4820 di sostanza dettero gr. 0,4818 di HgS.

Gr. 0,5631 di sostanza dettero gr. 0,5667 di $BaSO^4$.

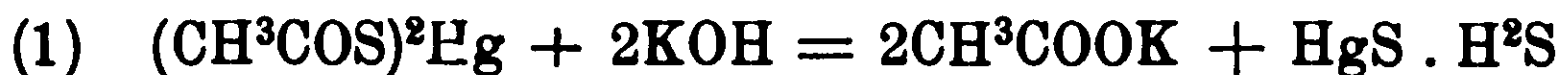
(1) Ann. Chem. Pharm. t. CXCIX, pag. 116.

	trovato	calcolato per HgS
Hg %	86,12	86,20
S %	13,83	13,80

Il liquido filtrato dal solfuro di mercurio ottenuto per l' azione del solfuro ammonico sul tioacetato di mercurio è acidulato con acido acetico fino a scomposizione del solfuro di ammonio che vi si trova sempre in eccesso; si filtra di nuovo e attraverso il liquido filtrato si fa passare una corrente di anidride carbonica per scacciare l'idrogeno solforato e si seguita a far passare la corrente di gas inerte finchè l' anidride carbonica che esce dal liquido gorgogliando attraverso una soluzione di acetato di piombo non la imbrunisca più. Questo liquido così preparato si versa su d' una soluzione alcoolica di acetato di mercurio e si ottiene sempre la formazione del tioacetato di mercurio. Sicchè, quando il solfuro di ammonio agisce sul tioacetato di mercurio avviene una doppia decomposizione e la reazione si può esprimere con l'equazione seguente :

$$(CH^3COS)^2Hg + (NH^4)^2S = 2CH^3COSNH^4 + HgS.$$

L'idrato di sodio e di potassio a caldo trasformano il tioacetato di mercurio in solfuro con sviluppo di idrogeno solforato se si aggiunge poco idrato e con un eccesso di questo lo sviluppo cessa formandosi del solfuro di potassio; e che il solfuro di potassio si formi lo dimostra il fatto che un poco di solfuro mercurico rimane sciolto nel liquido filtrato. La reazione si può scrivere :

$$(1) \quad (CH^3COS)^2Hg + 2KOH = 2CH^3COOK + HgS \, . \, H^2S$$

$$(2) \quad H^2S + 2KOH = K^2S + 2H^2O.$$

L'ammoniaca si comporta diversamente giacchè a caldo trasforma il tioacetato di mercurio in una polvere rossa che raccolta, lavata e seccata all'analisi si dimostra identica al composto che si forma quando si fa agire l'ammoniaca sull'acetato solfo mercurico e a cui si assegna la formula $Hg^2SH^2NC^2H^3O^2$.
Gr. 0,2841 di sostanza dettero gr. 0,2539 di HgS.
Gr. 0,2841 di sostanza dettero gr. 0,1665 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $Hg^2SH^2NC^2H^3O^2$
Hg %	78,84	78,89
S %	5,63	6,30

Il cloruro stannoso riduce il tioacetato di mercurio in mercurio metallico.

Il tioacetato mercurico si scioglie nell'acqua regia e in una corrente di cloro che passi attraverso ad una soluzione fredda di potassa che tenga sospeso il tioacetato.

Scaldato a secco in un tubicino dà l' anello nero lucente di solfuro mercurico; se il tubo poi non è sufficientemente stretto allora sulle pareti si deposita uno specchio di mercurio metallico.

Quando s'è fatto agire l'acido tioacetico su la soluzione alcoolica di acetato mercurico a freddo s'è detto che si forma un composto cristallino giallo che risultava da un miscuglio di tioacetato di mercurio e di un altro corpo rosso aranciato che rimane indietro dopo il trattamento fatto o con cloroformio o con la benzina. Lavato perfettamente a caldo in uno dei due solventi accennati in modo da essere sicuro che tutto il tioacetato sia stato eliminato si secca nel vuoto coll'acido solforico.

È il tioacetato basico di mercurio $(CH^3COS)^2Hg \, . \, HgO$.

Gr. 0,4994 di sostanza dettero gr. 0,4107 di HgS.

Gr. 0;4994 di sostanza dettero gr, 0,4183 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3COS)^2Hg \, . \, HgO$
Hg %	70,84	70,67
S %	11,49	11,30

Proprietà del tioacetato basico di mercurio $(CH^3COS)^2Hg \, . \, HgO$.

È una polvere amorfa rosso aranciata, non si scioglie nè nell'acido nitrico concentrato, nè nell'acido cloridrico pure concentrato, è solubile nell'acqua regia.

L'ammoniaca e la soda a freddo non vi reagiscono, a caldo trasformano il tioacetato basico di mercurio in un altro corpo di un colore rosso più cupo e che all'analisi ha dato resultati pressochè

identici a quelli ottenuti per l'azione dell'ammoniaca sul tioacetato di mercurio. È insolubile nel solfuro di ammonio.

Scaldato a secco in un tubicino si comporta come il tioacetato.

Se facciamo agire l'acido tioacetico nelle soluzioni di sali mercurici invece che a freddo a caldo, siano pure tali soluzioni neutre e tanto più acide per acide minerali, sui primi momenti si forma un precipitato bianco, ma che rapidissimamente passando per il giallo diventa nero. Raccolto questo precipitato si lava bene e si secca nel vuoto coll'acido solforico.

È il solfuro mercurico.

Gr. 0,5642 di sostanza dettero gr. 0,56419 di HgS.

Conclusioni.

Quando si fa agire l'acido tioacetico sui sali mercurici a freddo si forma sempre un composto doppio di solfuro di mercurio con il sale usato e non si forma mai il tioacetato normale; alzando la temperatura tutto il mercurio è precipitato come solfuro e per ottenere il vero tioacetato bisogna far agire l'acido tioacetico in una soluzione alcoolica di acetato di mercurio nel modo sopra indicato.

Rame.

Quando si fa agire l'acido tioacetico su di un sale di rame preferibilmente l'acetato in soluzione neutra e fredda, si forma un precipitato verde sporco che raccolto sul filtro e lavato in corrente di anidride carbonica dopo pochi momenti diventa nero, mentre dal liquido filtrato piano piano si separano dei fiocchi rossi. Questo nuovo composto formato è raccolto, è lavato in corrente di anidride carbonica e asciugato nel vuoto sull'acido solforico.

È il tioacetato di rame $(CH^3COS)^2Cu$.

Gr. 0,5432 di sostanza dettero gr. 0,2000 di CuO.

Gr. 0,6453 di sostanza dettero gr. 1,4105 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3COS)Cu$
Cu %	29,34	29,60
S %	29,90	30,04

Proprietà del tioacetato $(CH^3COS)^2Cu$.

Il tioacetato di rame è una polvere rossa amorfa, che non si altera nè all'aria, nè alla luce; insolubile nell'alcool a freddo, l'alcool caldo trasforma il tioacetato in solfuro; non si scioglie nè nel cloroformio nè nella benzina. L'acido nitrico diluito e caldo lo scioglie instantaneamente, l'acido nitrico concentrato vi reagisce anche a freddo. L'acido cloridrico diluito non l'attacca a freddo, a caldo invece lo trasforma in una polvere scura che all'analisi s'è rivelata per solfuro di rame; l' acido cloridrico concentrato opera questa trasformazione a freddo. L'acido solforico diluito si comporta verso il tioacetato di rame come l'acido cloridrico diluito; l'acido solforico concentrato trasforma prima il tioacetato in solfuro e poi a caldo lo trasforma in solfato solubile. L' ammoniaca, la soda, il solfuro di ammonio trasformano il tioacetato di rame in solfuro.

Quando facciamo agire l'acido tioacetico nelle soluzioni di rame a caldo e specialmente acide per acidi minerali si forma subito un precipitato nero tendente al verde, che raccolto sollecitamente su di un filtro e lavato in corrente di anidride carbonica e seccato nel vuoto sull'acido solforico all'analisi dà resultati da identificarlo con il solfuro di rame.

Gr. 0,4532 di sostanza dettero gr. 0,3743 di CuO.

Gr. 0,4852 di sostanza dettero gr. 1,1645 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per CuS
Cu %	65,86	66,31
S %	32,97	33,69

Come si vede l'analisi non è molto esatta e forse dipenderà dall'essersi il solfuro di rame in piccolissima parte ossidato durante l' essiccazione; ma non essendo il compito di questa memoria il dimostrare la vera formula del solfuro di rame, mi pare che i risultati ottenuti dall'analisi siano abbastanza approssimativi da potere ammettere che il composto nero è solfuro di rame.

Conclusione.

Quando l'acido tioacetico agisce su le soluzioni fredde e neutre di sali di rame forma un precipitato verde sporco che risulta d'una

mescolanza di solfuro di rame e di un altro composto di rame coll'acido tioacetico (forse un sale doppio) un poco solubile nell'acqua. Raccogliendo questo precipitato su di un filtro e lavandolo con acqua, dal liquido filtrato limpido nei primi momenti, dopo un po' di tempo si separa il tioacetato di rame.

Se l'acido tioacetico agisce sui sali di rame a caldo e tanto più in soluzione acida tutto il rame è precipitato come solfuro.

Cadmio.

Tutti i sali di cadmio trattati a freddo con acido tioacetico danno luogo ad un precipitato bianco il quale è raccolto prontamente riparandolo dalla luce ; si lava in corrente di anidride carbonica e si secca nel vuoto coll'acido solforico.

È il tioacetato di cadmio $(CH^3COS)^2Cd$.

Gr. 0,3976 di sostanza dettero gr. 0,1940 di CdO.

Gr. 0,4234 di sostanza dettero gr. 0,7512 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3COS)^2Cd$
Cd %	42,68	42,74
S %	24,37	24,42

Proprietà del tioacetico di cadmio $(CH^3COS)^2Cd$.

È una polvere bianca amorfa che quando è umida si altera alla luce trasformandosi in solfuro. Si scioglie a caldo nell'acido solforico diluito e nell'acido nitrico e cloridrico pure diluiti. L'ammoniaca e il solfuro di ammonio trasformano il tioacetato in una polvere gialla che è solfuro di cadmio.

Gr. 0,3854 di sostanza dettero gr. 0,3399 di CdO.

Gr. 0,4621 di sostanza dettero gr. 0,7468 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per CdS
Cd %	77,12	77,77
S %	22,20	22,23

Il tioacetato di cadmio fatto bollire con acqua si trasforma in solfuro.

Quando si fa agire l'acido tioacetico sui sali di cadmio a caldo o in soluzione acida si forma sempre un precipitato giallo. Raccolto e lavato, in corrente di anidride carbonica, questo precipitato si asciuga nel vuoto.

È solfuro di cadmio CdS.

Gr. 0,5374 di sostanza dettero gr. 0,4767 di CdO.

Gr. 0,6253 di sostanza dettero gr. 0,9999 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per CdO
Cd °/₀	77,42	77,77
S °/₀	21,97	22,23

Concludendo, l'acido tioacetico agisce a freddo, nei sali di cadmio formando il sale corrispondente insolubile, a caldo formando il solfuro.

Argento.

Tutti i sali d'argento trattati a freddo con acido tioacetico danno luogo ad un precipitato rosso sporco, che probabilmente sarà il tioacetato corrispondente; ma tale composto è così alterabile da renderne impossibile l'analisi; dopo poco tempo diventa nero e raccolto, lavato e asciugato all'analisi si dimostra identico al solfuro.

Gr. 0,6241 di sostanza dettero gr. 0,7200 di AgCl.

Gr. 0,6364 di sostanza dettero gr. 0,6247 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per Ag^2S
Ag °/₀	86,97	87,09
S °/₀	13,32	12,91

A caldo poi la formazione del solfuro di argento è istantanea.

Piombo.

I sali di piombo, preferibilmente l'acetato, in soluzione neutra per aggiunta di acido tioacetico danno luogo ad un precipitato grigiastro che è una mescolanza di tioacetato di piombo e di solfuro.

Per separare il tioacetato si tratta tale mescolanza con acqua

bollente dove tale corpo si scioglie e filtra; dopo ripetute cristallizzazioni si ottiene un corpo perfettamente bianco che è il tioacetato di piombo $(CH^3COS)^2Pb$.

Gr. 0,6059 di sostanza dettero gr. 0,5124 di $PbSO^4$.

Gr. 0,3725 di sostanza dettero gr. 0,4892 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3COS)^2Pb$
Pb %	57,76	57,98
S %	17,93	17,92

Proprietà del tioacetato di piombo $(CH^3COS)^3Pb$.

Il tioacetato di piombo si presenta in sottilissimi cristalli perfettamente bianchi di aspetto setaceo e leggerissimi. Non si altera alla luce. Non si scioglie nè nell' alcool, nè nella benzina, nè nel cloroformio.

L' acido nitrico diluito a caldo e l' acido nitrico concentrato a freddo trasformano il tioacetato in solfato.

Gr. 0,4831 di tioacetato danno gr. 0,4099 di $PbSO^4$ (calcolato gr. 0,4100 di $PbSO^4$).

L' ammoniaca, la soda e il solfuro di ammonio trasformano il tioacetato in un composto nero che è solfuro di piombo.

Gr. 0,4632 di sostanza dettero gr. 0,5827 di $PbSO^4$.

Gr. 0,6834 di sostanza dettero gr. 0,6800 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per PbS
Pb %	85,92	86,61
S %	13,61	13,39

Scaldando il tioacetato a secco in un tubicino rimane nel fondo uno specchio nero lucente che non si volatilizza (differenza dal mercurio).

Se alla soluzione di acetato di qualunque altro sale solubile di piombo leggermente acidificata con acido nitrico si aggiunge acido tioacetico si forma sui primi un precipitato bianco che è il tioacetato; ma per leggero riscaldamento diventa nero e raccolto, lavato e asciugato si trova identico al solfuro di piombo.

Gr. 0,5241 di sostanza dettero gr. 0,6612 di $PbSO^4$.

	trovato	calcolato per PbS
Pb %	86,16	86,16

Se le soluzioni di piombo si acidificano invece fortemente con acido nitrico, per poco che si scaldi avviene una violenta reazione e si forma istantaneamente un precipitato bianco pesante, solubile nel tartrato ammonico ammoniacale che è solfato di piombo.

La soluzione diluitissima di cloruro di piombo trattata a freddo con acido tioacetico precipita in rosso.

Si scioglie questo precipitato, si asciuga e si analizza.

È clorosolfuro di piombo $PbCl^2 . 3PbS$.

	trovato	calcolato per $PlCl^2 . 3PbS$
Pb %	84,05	83,21

Questo clorosolfuro fatto bollire con acqua bollente diventa scuro e il liquido filtrato contiene cloruro di piombo.

Se la soluzione di cloruro di piombo è calda si forma solfuro di piombo.

(Continua)

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

Sopra i prodotti di scomposizione del composto bromurato dell'alcaloide deliquescente del lupinus albus;

di A. SOLDAINI [1].

(*Giunta il 27 aprile 1895*).

Il bromidrato, $C_8H_{13}NO . HBr$, già da me descritto in uno dei lavori precedenti [2] proveniente dalla scomposizione del composto bromurato dell' alcaloide deliquescente o destrogiro ($C_{15}H_{24}N_2O$) venne ripreparato in diverse volte, variando pochissimo le condizioni, riuscendo sempre, quando si ricristallizzava il prodotto grezzo

[1] Debbo alla gentilezza del prof. G. Errera se ho potuto continuare queste ricerche nel laboratorio di Chimica generale dell'Università da lui diretto e prendo qui l' occasione per ringraziarlo sentitamente.

[2] " Ricerche sulla costituzione dell'alcaloide deliquescente del lupinus Albus „. Orosi 1893 e Archiv de Pharmacie.

ripetutamente dall' alcole a 95–96 %, ad un identico composto. I cristalli alla fine ottenuti dettero all'analisi risultati che si accordavano alla formula riportata come pure con quest'altra $C_8H_{15}NO.HBr$. Quando però si faceva la preparazione in condizioni un po' differenti, specialmente durante la scomposizione del composto tetrabromurato non si aveva sempre lo stesso rendimento, ma ancora i risultati analitici su alcuni cristalli ben formati, che potei separare, non rispondevano più alle formule riportate e questo punto, interessando molto la costituzione dell' alcaloide, dovrà essere ulteriormente dilucidato. Non credo perciò fuor di proposito aggiungere a quello che fu già pubblicato alcuni dettagli che, per la esperienza fatta, gioveranno per ottenere un rendimento teorico ed un prodotto puro. Si dovrà operare esattamente così: gr. 11,7 cloridrato ($C_{15}H_{24}N_2O$. $HCl + 2H_2O$), sciolti in 12 cc. di acqua, addizionati di cc. 12 di soluto potassico al 50 % si estraggono con 250 cc. di etere in 8 volte, ottenendo la quantità teorica di alcaloide che, dopo seccato nel vuoto su acido solforico, si scioglie in 30 cc. di acido acetico glaciale, mentre d' altra parte gr. 11,6 di bromo si sciolgono in 26 cc. dello stesso acido. Si raffreddano le due soluzioni in corrente di acqua ad 11° per circa 1/2 ora, rimuovendo continuamente meglio che è possibile la massa resinosa aranciona, da cui si separa poi l'acido acetico, si lava con circa 70 cc. di etere anidro in 4 volte fino a togliere l' acidità e si secca il prodotto nel nuovo su acido solforico al coperto della luce. Si ottiene così la quantità quasi teorica del composto tetrabromurato. Si aggiunge nella stessa bevuta cc. 60 di alcole a 95–96 %, si porta sollecitamente all'ebollizione e poi si lascia 3/4 d'ora sul b. m. già bollente.

La polvere gialla del composto bromurato fonde prima in liquido arancione ed al b. m. finisce per disciogliersi lentamente in un soluto di un bello arancio che poi diviene incoloro ed infine cristallizza. Ottenni quasi la quantità teorica del bromidrato di $C_8H_{13}NO$ (gr. 8 invece di 8,3 calcolato).

I primi cristalli (gr. 6,4) fondono a 232–233° con decomposizione e sviluppo di gas, sono quasi insolubili in alcole assoluto e ricristallizzano bene portandoli sollecitamente all' ebollizione in cc. 35 di alcole a 96 % diluito con 4 cc. di acqua. Riottenni gr. 3,3 di bromidrato che ingialliva sopra 200° e fiittava con gas a 232–233°.

Separati dall' alcole madre altri cristalli che si comportavano egualmente ai precedenti il liquido madre erasi colorito e dal siroppo giallo soltanto per aggiunta di alcole separavansi pochi cristallini che avevano però un punto di fusione e di decomposizione più basso.

Sicchè anche ammesso che in determinate condizioni da stabilirsi si formassero dei composti intermediarii rimaneva accertato che scomparivano alla fine della preparazione che dava sempre il composto $C_8H_{13}NO$. HBr che, essendo così il più costante, il più stabile ed il più facilmente isolabile dei prodotti della reazione, avvertiva come un nucleo di 8 atomi di carbonio nella molecola dell' alcaloide fosse più resistente ai reattivi e che conseguentemente poteva indicarsi come un tutto legato ad altro aggruppamento azotato in un modo tale da permettere la formazione anche di prodotti intermediarii. Proponendomi di raccogliere il materiale necessario in appoggio di quest' ultima interpretazione, riferisco nuovi risultati a contributo maggiore dello studio di $C_8H_{13}NO$.HBr e degli altri prodotti che si rinvengono nell' alcole madre da cui quello cristallizza e pei quali rimane ancora ad accertare se sieno complementari o derivati dal primo.

I.

Bromidrato cristallizzato di $C_8H_{13}NO$.

Bromidrato ($C_8H_{13}NO$. HBr). — Appena separato greggio dall'alcole a 95-96 $^0/_0$ fonde e si decompone con sviluppo di gas generalmente verso i 222^0, ma ricristallizzato più volte innalza gradatamente il suo punto di fusione finchè non fonde più, decomponendosi, che a 233-234^0. In questo stato è un sale ben cristallizzato, incoloro e trasparente che non perde quasi peso per disseccazione in stufa ad acqua se prima fu seccato nel vuoto su acido solforico e calce o potassa. Tanto esso che la sua base libera sono sinistrorsi in opposizione alla base originaria che è destrorsa. Infatti gr. 0,6381 di bromidrato, sciolti in cc. 25 di acqua a 15 dettero, in un tubo di 20 cm., al grande polarimetro di Laurent, come media di 4 osservazioni vicinissime, —6^0,5′, da cui si calcola per $[\alpha]_d$ =—5^0,60′. È solubilissimo in acqua e sbattuto a freddo con

cloruro di argento allora precipitato dà un filtrato che evaporato a b. m. a sciroppo, non cristallizza nel vuoto su acido solforico e calce, ma si riduce ad estratto molle che lasciato poi all'aria cristallizza poco a poco in massa come paraffinica formata di cristalli sottili, prismatici e setacei. Seccati nel vuoto su acido solforico in modo da polverizzarli cominciano a colorarsi già a 165° in giallo chiaro e poi alterandosi *flittano in arancio con sviluppo di gas.* Questo cloridrato è quasi insolubile in alcole assoluto freddo, solubile in alcole assoluto bollente da cui cristallizza spesso in mammelloni bianchi. Il suo soluto acquoso *concentrato* precipita in giallo-paglia col cloruro di platino ed il cloroplatinato si aggruma in breve in una massa che lentamente cristallizza in piccoli mammelloni giallo arancio. Raccolti, lavati con poca acqua fredda e seccati su acido solforico verso 198° cambiano colore per flittare decomponendosi con gas a 200° circa. Da soluti meno concentrati il cloroplatinato separasi pure resinoso ma poi dà una polvere cristallina che forma croste cristalline arancione. Anche da soluti di cloridrato diluiti addizionati di cloruro di platino cristallizza per evaporazione lo stesso cloroplatinato, il quale è pochissimo solubile in acqua fredda, molto nella calda da cui si separa amorfo, poi cristallizza generalmente in mammelloni arancio. Seccato a 100°, ed anche a 115°, contiene 28,46 % di platino, ma dopo seccato a 130° contiene una quantità di platino un poco maggiore (28,70 %) e sopra 130° evidentemente si decompone. Ricristallizza dall' acqua cloridrica bollente in cui è facilmente solubile; compresso fra carta e seccato su acido solforico e calce dette all'analisi questi risultati :

I. gr. 0,1431 perdettero in stufa ad acqua gr. 0,0092 e non combiarono poi di peso seccati a 110-115°.

II. gr. 0,1339 seccati a 110-115° dettero per calcinazione gr. 0,0379 di Pt.

III. gr. 0,1166, seccati a 110-115° dettero gr. 0,0499 di H_2O e gr. 0,1182 di CO_2.

Ed in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_8H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\ ^1/_2\ H_2O$
H_2O	6,43	6,10
Pt	26,48	26,47

e pel sale anidro :

	trovato	calcolato	
		per $(C_8H_{15}NO . HCl)_2PtCl_4$	per $(C_8H_{13}NO . HCl)_2PtCl_4$
C %	27,64	27,91	27,82
H %	4,75	4,06	4,63
Pt %	28,30	28,34	28,25

Questo cloroplatinato *anidro* si decompone con sviluppo evidente di gas a 202-203° divenendo già a 185° giallo paglia ed a 200° colore cannella.

Il cloroplatinato di tropina dà pure cristalli rosso-arancio fondenti con decomposizione a 198-200° (1) ed un cloridrato che ha caratteri somiglianti a quello da me preparato (2).

Però il picrato della mia base era una polvere giallo canario vivace quasi insolubile in acqua fredda, fondente nell'acqua bollente da cui non cristallizzava, mentre il picrato di tropina dà aghi gialli dall'acqua bollente.

Anche il il cloroaurato, in polvere giallo, seccato su l'acido solforico, cambia colore verso 100° e flitta decomponendosi con gas a 163° circa, mentre il cloroaurato di tropina fonde, con decomposizione, a 210-212° (3). Inoltre non poteva cristallizzarsi dall'acqua bollente senza che riducesse dell' oro metallico splendente, nè la riduzione eliminavasi totalmente cristallizzandolo dall'acqua fortemente cloridrica. Nell'acqua fredda è discretamente solubile ma la soluzione riduce dell'oro splendente per blanda evaporazione.

Sebbene potesse ora dubitarsi, pei lavori di Siewert e per quelli successivi di Baumert (4) che ammise una *lupinidina idrata* $(C_8H_{17}NO)$, di avere appunto a fare col cloroplatinato di lupinidina (5) per cui si calcolano numeri che s'avvicinano molto a quelli da me trovati, pure pei caratteri del mio cloroplatinato ed inoltre

(1) Beilstein **7**, 482 e Ann. d. chem. Secondo l' illustre prof. Schmidt il cloroplatinato di tropina dà cristalli monoclini.

(2) Pfeiffer, Ann. d. chem. **128**, 279.

(3) E. Schmidt, Ann. d. chem. **208**, 196. " Ueber die Alkaloid der Belladonnawurzei und des Stechapfelsammens ".

(4) Ann. d. chem. Band 224. " Ueber das flüssige alkaloide aus Lup. luteus ".

(5) E. Schmidt, loco citato. Il cloroplatinato di lupinidina si scompone *sopra 135°* ed è poco solubile in acqua ed in alcool, quasi insolubile in *alcole diluito.*

per quelli del cloridrato corrispondente [1] fui indotto ad escludere questa supposizione e piuttosto a dubitare che delle relazioni intime potessero esistere fra queste basi. Appunto per portare un contributo a queste indagini avrei voluto approfondire le conoscenze sulla nuova base del mio cloroplatinato, ma il difetto di materiale non mi permise che le poche indagini seguenti. Circa 1 gr di cloroplatinato (corrispondente a gr. 0,510 di cloridrato) sciolto in acqua bollente, splatinato con idrogeno solforato, dette un filtrato che evaporato a b. m. a sciroppo ingiallisce ma cristallizza poi facilmente all'aria.

Il cloridrato così riottenuto era sinistrorso. Scomposto in soluto concentrato con liscivia di potassa (al 50 $^0/_0$) si formò un intorbidamento lattiginoso che si separò pel riposo come olio alla superficie, che può estrarsi facilmente con etere che prende forte reazione alcalina e lo rilascia per evaporazione spontanea in forma di olio denso, quasi incoloro subito, ma che ingiallisce e si addensa sempre più all' aria perdendo il leggero odore che prima aveva. La base non volle cristallizzare lasciata nel vuoto su acido solforico e calce per 24 ore. Si sciolse nell' acqua con forte reazione alcalina e si mostrò il polarimetro leggermente sinistrorsa. Le sue soluzioni come quelle dei suoi sali evaporate a b. m. si coloriscono.

Questo risultato venne confermato sperimentando sulla base estratta direttamente dal bromidrato, fondente a 233-234^0 (2^a frazione della ricristallizzazione dall'alcole). Constatai però in questa occasione che l' etere estrae difficilmente la base se i soluti non sono concentrati, che occorre un eccesso di potassa per rendere più facile l'estrazione e che più facilmente si estrae col cloroformio. Infatti gr. 1,78 di bromidrato dettero soltanto gr. 0,45 di base seccata sull'acido solforico, mentre il cloroformio ne estrasse ancora altrettanta. Sciolta nell' joduro di metile dopo qualche tempo si intorbida e separa un jometilato che è solubile in alcole assoluto caldo da cui però non cristallizza: è pure solubilissimo in poca acqua da cui può precipitarsi con idrato potassico in massa bianca che si raggruma in una sostanza gialla resinosa che lavata con

[1] Il cloridrato di lupinidina è deliquescente e non può separarsi che da miscugli alcoolici-eterei. La sua base (lupinidina), oltre ad essere quasi insolubile in acqua, ha odore assai diverso da quello della base del mio cloridrato.

poco alcole freddo non volle cristallizzare dall'alcole bollente. Evaporato l'alcole a b. m., ripreso il residuo con acqua e sbattuto con cloruro di argento, dette un filtrato che venne precipitato con cloruro di oro. Il cloroaurato lavato e seccato sul filtro era una polvere giallognola sbiadita che dopo seccata su acido solforico scurì in stufa ad acqua e perciò rinunziai ad analizzarlo.

Il liquido potassico estratto con etere e poi con cloroformio conteneva ancora un po' di base ed evaporato senza notare sviluppo di alcali volatili, venne mescolato a calce viva in polvere e riscaldato a bagno di rena in un piccolissimo palloncino a distillazione frazionata, nella cui tubulatura laterale che immetteva in una semplice canna di vetro funzionante da refrigerante si raccolsero alcune gocce di liquido incoloro che dava un odore pronunziatissimo noioso, quasi identico alla piridina e col tempo ingialliva. Era alcalino alla carta reattiva che ritornava all'aria del primitivo colore sebbene i vapori non avessero odore di ammoniaca o di basi aminiche più comuni. Facendo pescare l'estremità della canna da cui svolgevansi vapori di odore penetrante in qualche goccia di acqua, questa divenne fortemente alcalina, precipitò poi col cloruro mercurico in fiocchetti bianchi scomparendo l'odore accennato che ricomparve dopo avere scaldato verso l'ebollizione. Il precipitato non era però ben cristallizzato come quello che suol dare la piridina e la sua piccola quantità non permise di identificarlo: però scaldato si decomponeva come fa appunto quello di piridina.

II.

Liquido alcoolico separato dal bromidrato precedente ($C_8H_{15}NO$. HBr).

Come già ebbi occasione di dire [1], in una delle precedenti preparazioni del bromidrato di $C_8H_{15}NO$, separai dall'alcole madre di quest' ultimo un cloroaurato in polvere gialla che flittava incompletamente, decomponendosi, verso i 122°, ed al quale corrispondeva un cloridrato che si alterava con ingiallimento verso i 180°. Questo

[1] Orosi 1893, " Ricerche sulla costituzione dell' alcaloide deliquescente del lupinus albus ".

cloroaurato che non poteva cristallizzarsi perchè riduceva dell'oro assai facilmente, dette risultati analitici da far dedurre che la sua base fosse C_7H_9NO oppure $C_{19}H_{18}N_2O_2$ [1]. Questi risultati rudimentali richiedevano ulteriore conferma tanto più che la separazione dei diversi prodotti che potevano eventualmente rinvenirsi sia perchè formatisi nell'atto stesso della decomposizione del composto bromurato, sia per l'ulteriore azione dei primi prodotti fra loro ed in presenza di una gran quantità di acido bromidrico nascente, presentava delle difficoltà non comuni per voler giungere a prodotti puri. Dalle mie ricerche è risultato che nell'alcole madre rimane un miscuglio di una resina fortemente fluorescente in verde (solubile in alcole e quasi insolubile in etere) e di due bromidrati di cui uno fonde a 188-189^0 e l'altro sotto i 180^0, che possono separarsi fra loro profittando della diversa solubilità in alcole-etere (1 : 4). Tutti e due sono solubili in alcole assoluto.

Sebbene questo metodo portasse a separare dei composti analizzabili perchè si potevano sbarazzare della resina che era meno solubile di essi nell'alcole-etere non era però sufficientemente pratico.

Anche la precipitazione frazionata con cloruro di platino del prodotto grezzo, trasformato prima in cloridrato col cloruro di argento, può servire a separare questi diversi composti. Il cloridrato sciolto in alcole assoluto si precipita col cloruro di platino alcoolico ottenendo una prima frazione bruna, in cui si riscontra del platino metallico, mentre il liquido filtrato è quasi scolorito. Da questo si ottiene una seconda frazione di cloroplatinato che seccata è una polvere giallo paglia in quantità ed omogenea, estremamente deliquescente all'aria. Infine l'ultima frazione, che per la sua piccola quantità bastò soltanto per riconoscerla non identica alla precedente, conteneva, seccata a 115-118^0, meno platino (27,27 %) era poco solubile nell'alcole al 60 % bollente e ricristallizzava in prismetti sottili assai eleganti dall'alcole ancor più diluito.

La seconda frazione del cloroplatinato, lavata bene con alcole assoluto, raccolto e quasi seccata alla pompa, si rammolliva lasciata all'aria, diveniva di colore arancio vivo, aderiva alla carta

[1] Loc. cit.

[2] Per $(C_7H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4$ si calcola 27,56 % di Pt.

e spesso cristallizzava parzialmente. Nell'acqua fredda lentamente si scioglieva, presto e bene nella calda separando però un po' di resina bruna, mentre il filtrato subito si intorbidava, separavasi amorfo e prendeva dopo molto tempo la forma di croste cristalline mescolate a poca resina ed a cristalli rosso-arancio mammellonari, che erano in quantità predominante. Separati meccanicamente questi cristalli, apparentemente diversi, constatai che tanto le croste cristalline che i mammelloni, dopo seccati egualmente sull'acido solforico e calce, avevano analogo comportamento al punto di fusione; cioè cambiavano colore verso 200^0, poi flittavano parzialmente e si decomponevano con gas fra 200 e 210^0. Ricristallizzati dall'alcole a 60 $^0/_0$ bollente, poi seccati, flittavano parzialmente e si decomponevano verso 210^0 incominciando già ad annerire a 205^0.

L'analisi dei mammelloni, ricristallizzati ancora una volta dall'acqua, seccati all'aria fra carta e per poco sull'acido solforico e calce, dette questi risultati:

I. gr. 0,0578 perdettero in stufa ad acqua, gr. 0,0035 (6,05 $^0/_0$).
II. gr. 0,1774, dopo seccati lungamente nel vuoto su acido solforico e calce, perdettero in stufa ad acqua gr. 0,018 (4,50 $^0/_0$).
E così seccati in stufa ad acqua:
III. gr. 0,0543 lasciarono per calcinazione gr. 0,0155 di Pt.
IV. gr. 0,1694 lasciarono per calcinazione gr. 0,0477 di Pt.

Ed in 100 parti:

	trovato		calcolato per
	III.	IV.	$(C_7H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4$
Pt	28,54	28,15	28,34

Era evidente dunque che nell'alcole madre del bromidrato di $C_8H_{15}NO$ si trovavano due basi differenti perchè si ottenevano due cloroplatinati con percentuali di platino troppo diverse e corrispondenti perciò ai due bromidrati precendentemente accennati.

Con altro metodo che credo doversi adottare per la separazione di questi composti, sono giunto alla conferma dei risultati precedenti.

Quando si evapora a secco l'alcole madre del bromidrato di $C_8H_{15}NO$ (dopo separatone la maggiore parte possibile) si riprende con acqua la massa secca, si trasforma col cloruro di argento, eccedente, in cloridrato, si giunge, evaporando a secco la solu-

zione di quest'ultimo, ad ottenere una massa bruno scura che lasciata lungamente in essiccatore si scolora e ripresa con alcole assoluto freddo può separarsi in due porzioni, cioè *cloridrato solubile in alcole* (a) *e cloridrato insolubile in alcole* (b).

Cloridrato a.

Questo è poco solubile in un miscuglio di alcole ed etere e può separarsi, aggiungendo al soluto alcoolico dell'etere, insieme ad un po' di resina bruna che persistentemente l'accompagna anche nei trattamenti successivi. Si può però separare una gran parte di detta resina qualora si aggiungono successivamente quantità crescenti di etere: la resina è assai meno solubile, nel miscuglio alcoolico-etereo, del cloridrato, che separasi in ultimo. Il cloridrato è quasi insolubile in etere privo di alcole.

Preparando i cloroplatinati, sia dal cloridrato separatosi dall'alcole-etere, sia dalla porzione rimastavi disciolta, trovai che dalla prima si ottengono due cloroplatinati con quantità di platino assai differenti e che uno di questi cloroplatinati è identico a quello che dà il cloridrato che rimase disciolto in alcole-etere: infatti dalla prima ottenni un cloroplatinato che lavato con alcole assoluto, seccato poi su acido solforico, era una polvere giallo paglia (gr. 1,25) che scuriva verso 198^0 con evidente decomposizione a 200^0. Ridisciolto in acqua bollente, dopo separata un po' di resina per filtrazione, ottenni delle croste cristalline e dei cristalli mammellonari che si formano sopra alle prime: separati fra loro meccanicamente, seccati all'aria fra carta, poi su acido solforico per un'ora, dettero all'analisi:

a) *Croste cristalline :*

I. gr. 0,0842 perdettero in stufa ad acqua gr. 0,0039 (4,63 $^0/_0$).
ed a 115-120^0 perdettero ancora gr. 0,0005 (0,62 ").

5,25 $^0/_0$

II. gr. 0,0798, già seccati a 120^0, dettero per calcinazione gr. 0,0216 di platino.

b) *Cristalli mammellonari :*

I. gr. 0,1202 perdettero, in stufa ad acqua, gr. 0,0 88 (7,32 $^0/_0$).
ed a 115-120^0 perdettero ancora gr. 0,0039 (3,50 ").

10,82 $^0/_0$

II. gr. 0,1075, già seccati a 120°, dettero per calcinazione gr. 0,0313 di platino.

Ed in 100 parti :

	calcolato per $(C_7H_9NO_2HCl)_2$ $PtCl_4$	trovato croste cristalline	trovato cristalli mammellonari	calcolato per $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4$	calcolato per $(C_7H_9NO . HCl)_2PtCl_4$
Pt	27,54	27,07	29,12	27,38	29,56

Perciò le croste cristalline erano diverse dai mammelloni e molto probabilmente identiche all'ultima frazione di cloroplatinato ottenuto precedentemente nella precipitazione frazionata del cloridrato ricavato dall'alcole madre del bromidrato di $C_8H_{15}NO$.

Dalla porzione seconda del cloridrato, rimasto disciolto in alcole etere ottenni, nelle identiche condizioni del precedente, un cloroplatinato che si separò sotto l'aspetto stesso da soluti alcoolici, si ricristallizzò egualmente dall' acqua bollente per evaporazione, in mammelloni arancioni, i quali all' analisi davano una perdita di 9,93 $^0/_0$ a 110-118° ed il sale anidro aveva poi 29,44 di Pt $^0/_0$.

Questo cloroplatinato (gr. 1,02) deve essere identico a quello in mammelloni ottenuto dalla prima frazione di cloridrato separatosi dal miscuglio di alcole-etere.

Cloridrato b.

Insolubile in alcole, seccato sull'acido solforico, era una polvere bianco giallastra (gr. 1,6) igroscopica all'aria, amarissima : si scioglieva bene in alcole assoluto e caldo e ricristallizza in mammelloni (gr. 0,6) mentre l' alcole madre presentava una bella fluorescenza verde. I piccoli mammelloni che subito preparavansi dal soluto bollente si ingrandivano lasciando il recipiente su l' acido solforico. Separati i cristalli, che erano quasi bianchi, lavati con alcole freddo, polverizzati e seccati su calce e acido solforico, fondevano verso 178° incompletamente. La loro polvere rimasta diversi giorni in essiccatore dette all'analisi questo risultato :

I. gr. 0,2861 seccati su acido solforico e calce, perdettero in stufa ad acqua gr. 0,0144.

E per 100 :

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}NO . HCl + {}^1/_2 H_2O$
H_2O	5,03	4,87

E così seccata la sostanza:

II. gr. 0,1320 dettero gr. 0,0997 di H_2O e gr. 0,2588 di CO_2.

III. gr. 0,1909 dettero gr. 0,1610 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,040951 di HCl.

Ed in 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{15}NO . HCl$
	I.	II.	
C	53,47	—	54,08
H	8,39	—	9,01
HCl	—	20,49	20,55

Sebbene quest'analisi non sia abbastanza esatta mi pare di essere autorizzato ciò nonostante a ritenere che il cloridrato analizzato sia di una base identica a quella del bromidrato cristallizzato che si separò nella scomposizione del prodotto bromurato.

Dall'alcole madre di questi cristalli analizzati separai con cloruro di platino alcoolico un cloroplatinato che aveva i caratteri di quello separato in maggiore quantità nella precipitazione frazionata indicata precedentemente. Seccato era gr. 1,22 e splatinato con idrogeno solforato, evaporato a sciroppo il cloridrato si separò, non nel vuoto, ove si ridusse secco, ma all'aria in pagliette cristalline brillanti che, sebbene contengano 20,13 $^0/_0$ di acido cloridrico, pei caratteri e pel punto di fusione a 160-162^0 (con decomposizione e sviluppo abbondante di gas) sono altra cosa del cloridrato analizzato. separatosi dall'alcole in cristalli mammellonari.

I caratteri di questo cloroplatinato si identificano con quelli del cloroplatinato separato dalla porzione di cloridrato solubile in alcole assoluto freddo (cloridrato a).

La presenza di questo cloridrato può spiegare anche il contenuto percentuale più basso in carbonio ed idrogeno del cloridrato analizzato che deve esserne rimasto inquinato per non aver permesso la sua piccola quantità di ricristallizzarlo più volte dall'alcole.

In conclusione, sebbene rimangano ancora alcuni punti oscuri per intendere meglio il meccanismo della reazione del bromo sull'alcaloide destrogiro del lupino, mi sembra però accertato che il nucleo fondamentale della molecola con 9 atomi di carbonio rimane

constantemente indistrutto per l'azione del bromo ed infine si ritrova quasi quantitativamente sotto forma di bromidrato di una base $C_8H_{18}NO$ o più probabilmente, per l'analisi del cloroplatinato, di $C_8H_{15}NO$ che sarebbe isomera della tropina [1].

La base può dare forse l'jodometilato ed inoltre ha un atomo almeno di carbonio asimmetrico.

È alterabile all'aria ed alla luce divenendo insolubile in etere, ciò che sta pure in relazione con le sue proprietà riducenti sul cloruro di oro.

L'odore marcatissimo di piridina od omologhi, che sviluppa la base per azione pirogenica ed il composto cristallino col cloruro mercurico fanno ritenere con probabilità che il nodo fondamentale di $C_8H_{15}NO$ sia piridinico.

Quanto ai prodotti che rimangono nell'alcole madre, da cui separossi cristallizzato il $C_8H_{15}NO.HBr$, è certo che oltre la presenza di piccole quantità di quest'ultimo, vi si trovano due altri bromidrati, di cui l'uno potrebbe derivare dall'altro che risulta come prodotto complementare della scissione dell'alcaloide pel bromo od anche dallo stesso $C_8H_{15}NO . HBr$ per ulteriore modificazione.

I due cloridrati, che si ricavano dall'alcole madre, solubili in alcole assoluto freddo e che possono separarsi fra loro con solvente alcoolico-etereo, o precipitandoli frazionatamente con cloruro di platino, dettero due cloroplatinati che differiscono assai fra loro per la percentuale di platino e per alcuni caratteri. Al cloroplatinato contenente soltanto 27,27 $^0/_0$ di platino corrisponde il cloridrato fondente a circa 160° ed è probabile che sia prodotto di trasformazione di uno degli altri due cloridrati.

Alcune ricerche in corso sull'ossidazione dell'alcaloide $C_8H_{15}NO$, ed in generale sulla funzione chimica dell'azoto e dell'ossigeno daranno risultati interessanti sulla sua costituzione.

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Marzo 1895.

---

[1] Sebbene si abbiano i classici lavori di Merling e di Ladenburg rimane ancora qualche incertezza sulla costituzione della *tropina*.

Sopra alcuni metodi di estrazione degli alcaloidi dei semi di lupinus albus;

di A. SOLDAINI.

(*Giunta il 27 aprile 1895*).

Finora non potei separare dai semi del lupino che due alcaloidi isomerici fra loro rimanendo incerta la presenza di un terzo alcaloide, che può sospettarsi per l'analisi del suo jodidrato e pel suo aspetto sciropposo che si conserva nel vuoto secco; e perciò fu distinto col nome di *alcaloide liquido* [1]. Non è senza interesse conoscere, anche per l'ulteriore lavoro, se questi alcaloidi sono veramente quelli dei semi o se non sono invece il prodotto della trasformazione di altri naturalmente preesistenti ed in questo ultimo caso conoscerne le relazioni. Ed ancora importa sapere se altri alcaloidi esistono nel lupino ed in ispecie la *lupinidina* annunziata da Campani [2] e confermata poi da Campani e Grimaldi [3] che da me sarebbe stata perduta appunto col metodo seguito nell'estrazione, il quale certamente non è quello più conveniente per un alcaloide facilmente alterabile. Se però seguendo anche metodi diversi di estrazione fossi giunto agli stessi risultati, senza avere indizio di nuovi alcaloidi, la lupinidina sarebbe esclusa nel seme di lupino, almeno nella varietà da me adoprata. In vista di questo sperimentai diversi metodi ed anche nel metodo alla calce, ripetuto in grande per procurarmi una quantità di materiale, ebbi la più gran cura non solo di evitare un forte riscaldamento durante l'impastamento con la calce, ma ancora scaldai più brevemente e meno durante l'estrazione con benzina. E siccome il metodo di estrazione alla calce venne da me soltanto brevemente accennato [4] non credo inopportuno farne qui menzione con i dettagli necessari, perchè non solo sul prodotto così ottenuto continuai e continuo le mie ricerche sulla costituzione degli alcaloidi, e ottenni risultati analitici che vennero a confermare i precedenti

(1) Soldaini, Orosi 1892.
(2) Orosi 1881.
(3) " Sulla lupinidina del lupino bianco ", Orosi. Gennaio 1891.
(4) Orosi, 1892.

lavori, ma ancora perchè adottai alcune modificazioni che praticamente giovano assai al migliore andamento del lavoro, per giungiungere più sollecitamente alla separazione e purificazione dei due alcaloidi, e ad investigare se nelle ultime acque madri di una lavorazione in grande fosse rimasto del cloridrato di lupinidina che, come è noto, ha proprietà di essere molto deliquescente (¹).

I.

Metodo di estrazione alla calce. — Operai su l' estratto acquoso di 100 Kg. di farina di lupino (²) usando tutte le cautele possibili durante l'impastamento con la calce per evitare riscaldamento ed avendo poi cura di estrarre il miscuglio secco risultante con benzina di petrolio (b. 80–150°) a bagno maria in apparato e ricadere cessando di scaldare appena il solvente accennava l'ebollizione. Al solito la benzina filtrata venne estratta con acqua contenente 4–5 $^0/_0$ di acido cloridrico aggiungendo nuovo soluto benzinico degli alcaloidi fino a saturare quasi completamente l' acido adoperato. Il soluto acquoso del cloridrato degli alcaloidi, giallognolo, appena acido dopo evaporato a b. m. a sciroppo si rapprendeva presto in massa cristallina, superficialmente damascata, costituita da cristalli prismatici sottili, piuttosto lunghi, che separati alla pompa andavano in deliquescenza lasciati all' aria. Le frazioni di cristalli successivamente separate erano sempre più deliquescenti ed il loro punto di fusione, seccate prima fra carta, poi per $^1/_2$ ora su acido solforico, andava decrescendo gradatamente.

Separai così le seguenti frazioni :

1ª frazione	gr.	66	cristalli	incolori;
2ª „	gr.	124	„	giallognoli;
3ª „	gr.	4	„	massa semicristallina bruno.

La 3ª frazione, anche decolorata sufficientemente con carbone animale, nell'evaporazione per portarla a cristallizzazione si ricoloriva sempre maggiormente, ma si potevano separare dei cristallini

(¹) Baumert, Ann. d. chem Band, 224. " Ueber das flüssige alkaloid aus lup. albus ".

(²) La farina proveniva dalla stessa località di quella adoprata nella precedente estrazione.

gialli che fondevano verso 100° incompletamente. Purificata per ripetute cristallizzazioni il suo punto di fusione aumentava, ma non giunsi a separarne dei cristalli incolori, e poi la separazione non poteva farsi che molto sollecitamente fra carta perchè altrimenti spariva fra le mani per essere assai deliquescente.

Ricristallizzando la 2ª frazione ottenni cristalli dall' abito identico a quelli della prima e che avevano quasi lo stesso punto di fusione, che oscillava da 131-133°. Questi cristalli, come quelli della prima cristallizzazione, dettero un cloroaurato che egualmente fondeva a 198-199° e si identificava, anche per gli altri carattori (specialmente per riottenere da essi l'alcaloide in cristalli deliquescenti e di nuovo cloridrato destrogiro al polarimetro di Laurent), a quello già da me descritto dell'alcaloide deliquescente [1].

Dalle acque madri della ricristallizzazione della 2ª frazione ottenni altri cristalli pure identici ai primi, ma poi rimaneva uno sciroppo che cristallizzato in massa su acido solforico andava facilmente e presto in deliquescenza all' aria e non si separavano quasi più cristalli.

Dalle diverse frazioni, eccettuate le due dimostrate per cloridrato dell'alcaloide deliquescente dai cloroaurati ottenuti, estrassi da porzioni di esse, rese fortemente alcaline per potassa, gli alcaloidi con etere che, ricuperato per distillazione in corrente di idrogeno puro e secco, lasciò sempre degli olii più o meno giallognoli, di cui quelli provenienti dalle ultime frazioni dei cloridrati si rapprendevano in massa cristallina sull'acido solforico, con aspetto che variava dall'ultima frazione a quelle medie, che erano costituite da cristalli non omogenei e che spesso non cristallizzavano spontaneamente, ma occorreva l' aggiunta di cristallo. Inoltre queste masse cristalline erano, partendo dall' ultima quasi punto igroscopica all'aria, gradatamente sempre più deliquescenti.

Ulteriori ricerche di separazione degli alcaloidi, certamente mescolati in diverse proporzioni nelle differenti frazioni, sia con etere di petrolio (35-60°) sia per compressione fra carta, che assorbe

[1] I cristalli ottenuti dalla ricristallizzazione della 2ª frazione uniti a quella della prima cristallizzazione (gr. 85 circa in tutto) furono ricristallizzati ottenendo circa gr. 60 di cloridrato in bei cristalli incolori e trasparenti che furono constatati *puri* e che fondevano a 131-132°.

l'alcaloide deliquescente, mostrarono che l'ultima frazione era quasi esclusivamente formata dall'alcaloide cristallizzato, che si trovava sempre più impuro pel deliquescente nelle altre frazioni finchè si giungeva ad una da cui non era possibile separare che alcaloide deliquescente.

Devo rilevare che l'ultima frazione, quando aggiungevasi potassa concentrata (50 %), dava un odore forte sgradevole come coniinico separando l'alcaloide al solito modo oleoso solubile facilmente nell'etere che, separato e distillato in corrente di idrogeno secco e puro lasciò come residuo un olio molto denso, giallognolo, che non tardò a rapprendersi in massa cristallina lasciato in disseccatore ad acido solforico. La massa cristallina può polverizzarsi all'aria ed è appena igroscopica, formando cristallini meglio definiti che sono dell'alcaloide cristallizzato, da cui si toglie l'ultima traccia di alcaloide deliquescente ricristallizzandolo dall'etere di petrolio (35-60°) riottenendo così cristalli incolori che non cambiano più di peso all'aria e che, seccati su acido solforico, fondono ai 99°.

Secondo le proporzioni relative dei due alcaloidi e per la grande solubilità di quello cristallizzato avvenne che la massa alcaloidica di alcune frazioni, cristallizzata su acido solforico, riducevasi sciropposa lasciata all'aria senza separare più cristalli.

In conclusione dalle diverse frazioni del cloridrato ottenni dalle prime cristalli omogenei dell'alcaloide deliquescente, dalle intermedie cristalli mescolati, e dalle ultime una cristallizzazione omogenea che si forma facilmente da sè su acido solforico; molto diversa di aspetto dalle altre e che rende molto alcaloide *cristallizzato puro* dopo ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio ([1])).

([1]) Da una frazione di cloridrato delle medie cristallizzazioni, ascendente a gr. 19 che si presentava in massa cristallina impura, formata di piccoli cristalli gialli mal formati, estrassi con potassa ed etere la quantità quasi teorica di alcaloide che cristallizzò spontaneamente su l'acido solforico. Però comprimendolo sollecitamente fra carta non potei separare che *gr. 2,2 di cristalli di alcaloide*, riottenendo tutto il rimanente dalla carta con etere in apparato di Soxhlet.

L'estrazione venne fatta in queste condizioni di concentrazione:

cloridrato	=	gr. 19
H_2O	=	cc. 10-11
(al 50 %) soluto HOK	=	cc. 10

Il soluto del cloridrato nell'acqua era giallo-bruno; appena fluorescente verde. L'ag-

La separazione netta dei cloridrati riescì lunga e non facile, ma ripetendo sistematicamente le cristallizzazioni delle frazioni prima ottenute si giunge ad avere da una parte il cloridrato *ben cristallizzato* e dall'altra il cloridrato che cristallizza *meno bene*, che dettero poi rispettivamente l' alcaloide deliquescente e l' alcaloide cristallizzato che deve essere purificato per ripetute cristallizzazioni dall' etere di petrolio (35-60°) profittando della diversa solubilità dei due alcaloidi in detto solvente il quale lascia quello deliquescente sulle pareti del recipiente con l'aspetto di olio rossiccio resinoso.

L'alcaloide così cristallizzato dall'etere di petrolio, oltre al punto di fusione ai 99°, dette, neutralizzato esattamente con acido cloridrico, un cloridrato, che ridotto quasi a sciroppo a b. m. non cristallizza all'aria, ma su l'acido solforico: dalla massa minutamente cristallina si separano alla pompa e poi per sollecita compressione fra carta minuti cristallini incolori che, seccati per circa un' ora su l'acido solforico per poterli polverizzare, fondano a 105-106°. Non si ottiene che difficilmente, in diverse prove, un prodotto con punto di fusione fisso sia per essere alquanto alterabile per l'evaporazione delle sue soluzioni, sia per perdita di acqua tenuto un po' più sull' acido solforico, sia anche perchè al principio della fusione si colorisce sensibilmente.

Seccato, dopo compresso ripetutamente fra carta, circa un' ora su l'acido solforico (senza vuoto) si inumidisce lasciato poco tempo all'aria ed infine si fa liquido da cui si separano cristallini eleganti e trasparenti i quali non hanno, seccati con le cautele accennate, un punto di fusione determinato fondendo tal volta poco sopra a 100°, spesso a 103-105°.

In dipendenza di alcaloide deliquescente rimasto nell' alcaloide cristallizzato si ottiene spesso da questo un cloridrato che fonde tra 115-120° ed anche talvolta incompletamente, ma le frazioni

giunta di potassa dette odore fra il piridinico ed il coniinico e vapori alcalini alla carta e fumi con acido cloridrico diluito, poi separava (dopo agitazione) uno strato inferiore bianco ed uno superiore denso-giallo, che sbattuta con 20 cc. di etere scompare subito ma poi formansi tre strati : superiore, giallo-torbiccio, medio oleoso giallo bruno, inferiore gialliccio e torbido come il superiore. Con l' aggiunta di altri 30 cc. di etere lo stato medio scomparve affatto. Estrassi poi due volte con altri 30 cc. di etere ogni volta, poi infine con altri 20 cc. (totale 100 cc. di etere) e distillai l'etere.

successive abbassano il loro punto di fusione verso i 105-106°. A volte anche il punto di fusione più alto dipende che ha perduto dell' acqua sull' acido solforico ed infatti in qualcuno di questi casi potei riscontrare che conteneva solamente 10,46 % di acqua (invece di 11,23), ed inoltre constatai pure che quando ha perduto una molecola di acqua, ciò che si ottiene lasciandolo *nel vuoto su acido solforico*, non fonde più a 105° ma si colorisce, e poi fonde verso 130° parzialmente. Quando poi ha perduta tutta la sua acqua di cristallizzazione, ciò che si ottiene in stufa ad acqua, si colorisce assai dopo 105° e si rammollisce incompletamente verso 220°, con evidente alterazione anche operando in tubicino chiuso.

Del resto sull' identità di questo cloridrato come quello già da me descritto dell' alcaloide cristallizzato non vi ha alcun dubbio per l'analisi del suo cloroaurato che dette questi risultati:

Gr. 0,2136, seccati in stufa ad acqua dettero { gr. 0,2367 di CO_2. gr. 0,0798 di H_2O. gr. 0,0702 di Au.

Gr. 0,2504, seccati ugualmente, dettero per calcinazione gr. 0,08375 di Au.

Ed in cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O.HCl . AuCl_3$
	I.	II.	
C =	30,22	—	30,60
H =	4,14	—	4,24
Au=	32,85	33,44	33,48

Da questo cloroaurato riottenni l'alcaloide cristallizzato che ricristallizzato da etere di petrolio b. 35-60°, dette all'analisi questi numeri:

Gr. 0,2648 di sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dettero gr. 0,2457 di H_2O e gr. 0,7036 di CO_2.

Ed in conto parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$
C=	72,77	72,58
H=	10,30	9,67

La soluzione del cloridrato, che dette questo cloroaurato, alla

concentrazione 1,321 % era assolutamente inattiva al polarimetro di Laurent.

Invece la soluzione anche diluitissima dell'altro cloridrato (dell'alcaloide destrogiro), era destrogira al polarimetro di Laurent: le osservazioni fatte in tubo di 20 cm. con soluzioni di concentrazione differente portarono questi resultati:

Osservazioni	I.	II.	III.	IV.	media	Concentrazione
	+ 2,21	2,20	2,20	2,19	2,20	1,3207 %
	+14,28	15	14,22	14,23	14,44	13,207 „

da cui:

	Concentrazione %	Potere rotatorio [α]d
I.	1,3207	+8,8
II.	13,207	+5,5

Il potere rotatorio varia dunque con la concentrazione delle soluzioni.

Questo cloridrato si scioglie a freddo in metà peso di acqua formando uno sciroppo incoloro che lasciato a sè all'aria depone lentamente cristalli lunghi, spesso geminati.

Si scioglie pure facilmente in acido cloridrico concentrato od in acido nitrico in soluto incoloro e sciropposo. Evaporando il soluto nitrico ingallisce, poi si sviluppano vapori rossi, si forma sostanza resinosa aranciona ed infine il prodotto si infiamma e lascia una massa rigonfiata e spugnosa di carbone.

Si scioglie pure nell'acido solforico concentrato senza colorazione e senza intorbidarsi per aggiunta di molta acqua.

Questo cloridrato proveniente da diverse frazioni purificato con un'ultima cristallizzazione dalla acqua fondeva a 131-132°. Da esso si estrae con etere, dopo alcalizzato fortemente con potassa, la quantità quasi teorica dell'alcaloide quando si operi nelle condizioni seguenti di concentrazione:

gr. 5 di cloridrato cristallizzato;
gr. 20 di acqua;
cc. 5-6 di soluto di potassa caustica al 50 %.

Il cloridrato raccolto alla pompa, compresso fra carta e seccato

poi un' ora su acido solforico, dette all' analisi questo risultato:

I. gr. 1,3038 perdettero, in stufa ad acqua, gr. 0,146 di H_2O.

II. gr. 0,2149 di sostanza secca dettero gr. 0,5037 di CO_2 e gr. 0,1702 di H_2O.

III. gr. 0,2047 di sostanza secca dettero gr. 0,4725 di CO_2 e gr. 0,1616 di H_2O.

IV. gr. 0,3376 di sostanza secca richiesero cc. 11,86 di $AgNO_3 \frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,042103 di Cl.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O$
H_2O	11,20	11,23

E sopra 100 parti di cloridrato seccato in stufa ad acqua:

	trovato				calcolato per $C_{15}H_{/4}N_2O . HCl$
	I.	II.	III.	IV.	
C =	63,75	62,97	—	—	63,26
H =	8,79	8,74	—	—	8,43
N =	—	—	9,98	—	9,84
Cl =	—	—	—	12,47	12,48

i quali risultano confrontati con quelli ottenuti nell' anno 1892 dànno:

	trovato	
	Analisi 1892	media delle ultime analisi
Sale cristallizzato.		
H_2O. % =	11,07	11,20
Sale anidro.		
C % =	63,42	63,33
H „ =	8,81	8,76
N „ =	—	9,98
Cl „ =	12,62	12,47

I cristalli del cloridrato seccati ripetutamente fra carta non perdono sensibilmente di peso lasciati per due ore su acido solforico ma così seccati perdettero acqua lasciati 12 giorni nel vuoto su acido cloridrico e dettero all'analisi :

Gr. 1,3108 perdettero gr. 0,07, ossia H_2O % = gr. 5,34 (calc. per perdita di una molecola di H_2O gr. 5,61 %). Seccato poi a 100° perdette l'altra molecola di acqua. Il cloridrato $C_{15}H_{24}N_2O.HCl$ è igroscopico, opaco, deve essere pesato in tubi chiusi : lasciato $^1/_2$ ora all'aria aumenta di 3,3 %.

Seccato non fonde più a 132°, comincia a colorirsi verso 180°, e fonde poi sopra a 240° con decomposizione evidente.

Il cloridrato dette un cloroaurato che f. 198-199° e dette all'analisi questi risultati :

Gr. 0,2130 di sostanza, seccate in stufa ad acqua, dettero gr. 0,2361 di CO_2, gr. 0,0957 di H_2O e gr. 0,0718 di Au.

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$	trovato nel 1892
C =	30,23 %	30,62	30,70
H =	4,47 „	4,25	4,49
Au=	33,70 „	33,48	33,47

Questo cloroaurato polverizzato finamente, sospeso in acqua a 50°, scomposto con corrente di idrogeno solforato, filtrato ed evaporato a b. m., alcalizzato con potassa ed estratto con e etere dette, dopo ricupero dell' etere in corrente di idrogeno secco, un *olio affatto incoloro* che nel vuoto su acido solforico e calce forma, in due giorni, una pellicola senza cristallizzare e si colora leggermente. Rimuovendo questa pellicola e riponendolo nelle stesse condizioni si rapprese quasi subito in un ammasso di cristalli lunghi, trasparenti, a fasci, deliquescentissimi, incolori e soltanto imbrattati qua e là di poca sostanza gialla della consistenza di miele. Lasciati nel vuoto alla luce 4-5 giorni si colorirono quasi uniformemente e constatai che sciolti in acqua e neutralizzati esattamente con acido cloridrico erano destrogiri.

II.

Metodo di estrazione con l'impiego di acetato basico di piombo.— Operai sul decotto della farina di lupino evaporandolo fino a sci-

roppo che precipitai subito con acetato neutro di piombo, poi con acetato basico, decantai dopo lungo riposo il liquido che, dopo filtrato, venne spiombato con gas solfidrico. Il liquido giallo separato dal solfuro, dopo blanda evaporazione, dette una massa estrattiva fluorescente in un bel verde-giallastro, di aspetto come miele, che non volle cristallizzare : era solubile completamente in acqua con forte fluorescenza. Venne stemperata in alcole a 96 $^0/_0$ e conservata varii giorni separando così un deposito fioccoso (albumina etc.), mentre il filtrato è di una fluorescenza più intensa ancora e lascia per distillazione uno sciroppo da cui non potei però estrarre gli alcaloidi con potassa ed etere a motivo di un emulsione che per formarsi tanto persistente non si toglie con diversi ripieghi. Perciò lo sciroppo contenente l'acetato degli alcaloidi deve essere ripetutamente evaporato con acido solforico diluito fino ad avere tutto solfato, che si deve purificare per ripetute cristallizzazioni.

Dato il caso di volere separare gli acidi per uno studio ulteriore, o di volere studiare il glucoside, che esiste pure, in questi semi il metodo sarebbe indicato, ma per la preparazione dei soli alcaloidi, ad eccezione del caso di avere dei mezzi assai convenienti per questa lavorazione in una certa quantità è discutibile se presenti dei vantaggi su quello della calce.

I sali ricavati avevano i caratteri generali di quelli già da me descritti, ma non vennero analizzati.

III.

Metodo di estrazione col reattivo di Meyer. — Come già ebbi occasione di dire in uno dei precedenti lavori sul possibile impiego di questo reattivo per la separazione degli alcaloidi ho preparato appunto il loro jodomercurato che è un precipitato giallo se puro, e sporco se impuro. Così precipitando frazionatamente si può ottenere una polvere gialla, (non può cristallizzarsi bene dall'acqua bollente) che scomposta col cloruro stannoso ed eccesso di potassa [1] fino a riduzione completa di mercurio dà per filtrazione alla pompa un liquido da cui con etere si estrae il solito olio giallo

[1] Enc. chim. Supplemento.

che si addensa senza cristallizzare nel vuoto su acido solforico, ma cristallizza dopo l'aggiunta di un cristallino dell'alcaloide inattivo. Neutralizzato esattamente con acido cloridrico dette cristalli di cloridrato che erano deliquescenti all'aria ed il loro punto di fusione andava crescendo gradatamente nella purificazione per liberarlo dal cloridrato dell'alcaloide cristallizzato. Ricristallizzati più volte dall'acqua avevano l'abito dei cristalli dol cloridrato dell'alcaloide deliquescente, contenevano, dopo compressi bene fra carta e seccati per un'ora su acido solforico, 11,7 % di H_2O, ma avevano il loro punto di fusione alcuni gradi sotto 131°.

Questo metodo di estrazione procedette assai bene e si possono ricuperare i prodotti secondarii della lavorazione perchè non riesca troppo costoso.

IV.

Metodo di estrazione con l'alcole acidulato di acido cloridrico. — Con questo metodo estrassi già nel 1882 nel Laboratorio di chimica generale di Siena gli alcaloidi del lupino di cui venne fatta l'analisi con risultati identici a quelli successivamente ottenuti a Napoli su materiale di nuova preparazione, ottenuto con metodo diverso. L'uso dell'alcole ha il vantaggio incontestabile di separare una grande quantità di sostanze estranee che imbarazzano non poco, in tutti i metodi sperimentati, la separazione degli alcaloidi puri. Ho voluto riprovare il metodo con qualche modificazione che portava economia [1].

Perciò a cc. 800 di alcole a 99 % aggiunsi poco a poco gr. 500 di estratto acquoso di lupino, scaldai a ricadere per un'ora, separai l'alcole dopo raffreddamento, sgocciolai bene la massa indisciolta che lavai a freddo con cc. 200 dello stesso alcole, che evaporati a sè dettero gr. 19 circa di residuo e quindi sarebbe occorso almeno un altro trattamento caldo a ricadere. Ricuperato l'alcole per distillazione, poi scacciato completamente a b. m., l'estratto aleoolieo *totale* era gr. 107.

Questo estratto in massa ha una fluorescenza verde, è solubile

[1] A Siena trattavo direttamente la farina di lupino con alcole acidulato di acido cloridrico.

completamente in acqua e da un soluto rosso per trasparenza e verde fluorescente per riflessione, acido, piuttosto molto colorito. Diluito, fino a scomparsa del suo colore, dette un precipitato con l'acido fosfomolibdico che si ridusse subito dopo, precipitò in giallo col cloruro d'oro imbrunendo subito con separazione, specialmente a caldo, di polvere bruna e per riposo con formazione di un bellissimo specchio di oro metallico aderente molto al vetro.

Il soluto non si intorbida per ebollizione neppure dopo aggiunta di acido acetico.

Mentre l'estratto alcoolico è naturalmente di un amaro insopportabile il residuo appiccicaticcio è acido, senza amaro, solubile pure in acqua.

Certamente l'uso dell'estratto alcoolico per la preparazione degli alcaloidi con uno dei metodi già descritti, avrebbe grandi vantaggi se non si opponesse a ciò il costo maggiore.

V.

Metodo di estrazione per dialisi. — In un filtro a pieghe di pergamena ho posto un soluto di gr. 250 di estratto acquoso in gr. 750 di acqua contenente cc. 10 di acido cloridrico (d. = 1,19) riempiendolo fino al punto corrispondente al foro praticato nello imbuto di vetro da cui per un tubo a squadra adattatovi si scarica l'acqua che arriva, fra la parete dell'imbuto e le pieghe del filtro, dal collo inferiore dell'imbuto che è in comunicazione con un vaso più alto dell'imbuto stesso. La velocità della corrente di acqua era regolata in modo che ne gocciolasse circa *due litri nelle 24 ore* e per caricare il dializzatore, precedentemente provato, riempivo contemporaneamente di acqua l'imbuto e del soluto dell'estratto il filtro di pergamena. Constatai che già dopo $^1/_2$ ora nell'acqua gocciolata dal foro dell'imbuto si aveva un intorbidamento giallo con l'acido fosfomolibdico e dopo qualche tempo il liquido passava solo leggermente giallognolo e fluorescente in verde. Con la polarizzazione del filtrato investigai approssimativamente il quantitativo di alcaloidi che passava in un dato tempo adoperando un tubo di 20 cm., che osservato al polarimetro di Laurent dette la deviazione $+ 0^0,24'$ quasi all'incirca quella che dette un soluto di gr. 0,0992 di alcaloide deliquescente destrogiro in 100 cc.

di acqua reso acido con acido cloridrico. Ammesso che la deviazione dipendesse soltanto dall'alcaloide la soluzione ottenuta dalla dialisi ne conteneva circa l'1 per mille e così nelle 24 ore passavano circa gr. 2 di alcaloide come cloridrato. Decolorato il soluto ottenuto facilmente con poco carbone animale conservava quasi la stessa deviazione al polarimetro : era fortemente acido ed evaporato a b. m. lasciava un residuo colorito che ripreso con alcole quasi assoluto, oltre a separare residuo minerale, dette un soluto di cloridrato degli alcaloidi che per i primi 4 litri era di colore rosso arancione, assai *fluorescente*, per 1 litro e 670 cc. passati successivamente era colore marsala leggermente fluorescente, per i successivi 4 litri colore giallo chiaro, per gli ultimi 2 litri appena giallognolo da cui il soluto alcoolico lasciò solo meno di 1 gr. di residuo sciropposo, ed in fine per l' ultimo litro quasi incoloro da cui l'alcole non separò che traccia di alcaloide.

Dal cloridrato greggio separai, al solito modo, con potassa ed etere gli alcaloidi liberi, che si presentavano nell'ordinaria forma di olio denso, che non cristallizzava nel vuoto di un disseccatore, se non dopo la aggiunta di un cristallo di alcaloide inattivo. Così pure la massa cristallina, neutrallizzata esattamente con acido cloridrico, dava per evaporazione a sciroppo la ordinaria massa cristallina da cui separai alla pompa poco liquido bruno giallo, che soltanto su acido solforico dette dei piccoli cristalli che, per essere deliquescenti, non si giungeva a separarli dalle impurezze. Perciò ripresi con acqua, decolorai con carbone e precipitai frazionatamente il filtrato giallognolo, leggermente fluorescente verde, con soluto acquoso di cloruro di oro, ottenendo :

1ª frazione { cloroaurato caseoso giallo (poco) che a 183° viene rosso-arancione e f. 184-185° con decomposizione.

2ª frazione { cloroaurato giallo che viene arancione a 186° e poi f. 186-187° con decomposizione.

3ª frazione { cloroaurato giallo-paglierino che già a 170° scurisce e f. poi 182° circa con decomposizione.

Risulta perciò che molto probabilmente queste tre frazioni sono

identiche ed hanno il punto di fusione già indicato pel cloroaurato dell'alcaloide inattivo (1).

È noto che il cloroaurato di lupinidina è un precipitato caseoso giallo chiaro che riduce facilmente oro metallico quando, per purificarlo per l'analisi, si discioglie in alcole. Inoltre il cloridrato greggio degli alcaloidi aveva lo stesso aspetto e carattere di quello preparato col metodo alla calce: lasciato all'aria finiva per andare in deliquescenza mentre dopo compresso fra carta all'aria innalzava gradatamente il suo punto di fusione, che era dapprincipio a 117° e dopo alcune settimane a 127°, non era inoltre più deliquescente e, quando non macchiava più la carta nelle 24 ore, seccato su acido solforico, per tre ore, fondeva a 131-133°.

Questo metodo di estrazione che studiato ulteriormente potrebbe offrire reali vantaggi, presenta l'inconveniente del facile ammuffimento che può soltanto ritardarsi con antisettici (fenolo, timolo).

Da queste ricerche risulta che il metodo più industriale a seguirsi, per l'estrazione degli alcaloidi del lup. albus, rimane sempre quello della calce, che forse potrà in seguito sostituirsi con quello dell'alcole cloridrico o col metodo della dialisi.

L'estrazione alla calce, operata più in grande e con mezzi più blandi ha condotto qui agli stessi prodotti già da me descritti, e nelle ultime e poche acque madri della cristallizzazione del cloridrato non rinvenne la *lupinidina* sebbene per l'aggiunta di idrato potassico sviluppassero un odore speciale somigliante a quello coniinico, ma che con probabilità è piuttosto dovuto a prodotti formatisi per parziale ossidazione o altra modificazione degli alcaloidi originari o delle loro impurezze. Potei è vero separare alla fine da quelle acque madri alcuni cristallini ben formati di cloridrato che avevano un punto di fusione troppo inferiore a quello del corrispondente sale dell'alcaloide inattivo, ma non erano deliquescenti da poterli ritenere cloridrato di lupinidina.

Le analisi dei prodotti ripreparati, più complete ancora delle prime pubblicate, sono venute a confermare le formule date per i due alcaloidi dei semi di lupino. La separazione e purificazione degli alcaloidi col metodo qui indicato presenta reali vantaggi su quello che opera sugli alcaloidi liberi, qualora si ripetano siste-

(1) Orosi 1892.

maticamente le ricristallizzazioni del cloridrato greggio. Solo è da avvertire che mentre non è difficile ottenere *puro* il cloridrato destrogiro, altrettanto non può dirsi pel cloridrato inattivo: spesse volte da quest' ultimo si ricava una base che o non cristallizza o se cristallizza non ha l'aspetto, l' inalterabilità, nè il punto di fusione dell'alcaloide puro cristallizzato inattivo ed in certe occasioni sono rimasto indeciso se i due alcaloidi cristallizzassero insieme, come poteva farlo sospettare il punto di fusione assai più basso che andava salendo per ripetute cristallizzazioni.

Il miglior modo per aver *puro* il cloridrato dell' alcaloide inattivo è di liberarne la base, lasciarla cristallizzare sull'acido solforico, seccarla lungamente, cristallizzarla più volte dall' etere di petrolio (35-60^0), poi neutralizzarne esattamente la sua soluzione concentrata con acido cloridrico ed evaporare blandamente a pellicola, lasciando cristallizzare in essiccatore. Quanto a stabilire il rendimento degli alcaloidi puri, i miei mezzi furono troppo imperfetti e non ne ottenni più del 3 al 3,5 per mille con grandissima preponderanza dell'alcaloide destrogiro, insieme a pochissimo alcaloide *liquido*, che non volle in nessun modo cristallizzare sull'acido solforico nel vuoto e che spessissimo imbrattava i cristalli dellalcaloide cristallizzato *inattivo* ed era inoltre facilmente alterabile all'aria ed alla luce dell'alcaloide cristallizzato deliquescente. Non potrei dire se questo alcaloide *liquido* sia o no identico a quello cristallizzabile *deliquescente*, ma certamente non è lupinidina come lo mostrò l'analisi di un suo jodidrato.

Il rendimento piccolo degli alcaloidi trova la sua spiegazione non solo nelle estrazioni incomplete ma anche nello avere successivamente constatato che la farina, la quale aveva subìto due decozioni per la preparazione dell'estratto acquoso, conteneva ancora degli alcaloidi che possono estrarsi in quantità certamente non trascurabile con una terza decozione acquosa. Ed in seguito potei constatare che volendo una estrazione quasi completa occorrono almeno 5 decozioni, ciò che forse avverte di essere la forma di combinazione degli alcaloidi nei semi di lupino poco solubile in acqua, mentre è assai più solubile nell'alcole cloridrico [1].

Contrariamente a quello che ripromettevami nell' intraprendere

[1] Come ebbi occasione di constatare a Siena.

questa lunga estrazione non ottenni che pochi grammi di alcaloide inattivo puro, col quale spero fare le ricerche più importanti sulla sua costituzione per confrontarne i risultati con quelli già pubblicati ed altri in corso per l'alcaloide destrogiro, che adesso studia, sotto il punto di vista fisiologico e terapeutico, l' egregio amico prof. Zagari della clinica medica di Napoli.

Infine credo aggiungere che disponendo di mezzi industriali (filtripressa ecc.) il metodo all'acetato basico di piombo potrebbe essere preferibile volendo sapere se veramente, come sembra, i due alcaloidi estratti sono quelli ed i soli che esistono nel lupino, ed inoltre volendo studiare il glucoside che pure trovasi in detti semi e che, per mie ricerche inedite, non sembra identico a quello conosciuto per altra specie di lupino (lup. lutens).

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Marzo 1895.

Nuove misure del calore specifico di mercurio fra 0° e + 30°;

nota di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

(*Giunta il 27 aprile 1895*).

Il calore specifico del mercurio fu studiato sotto diversi punti di vista e con metodi diversi dal Dulong et Petit [1], dal Regnault [2], dal Winkelmann [3], dal Pettersson [4], dal Naccari [5] e dal signor Milthaler [6].

(1) Dulong et Petir, Journal de l'Ecole Polytecnique, 1820.

(2) Regnault, Annales de Chimie et de Physique [3], IX, 1843.

(3) Winkelmann, Pogg. Ann. CLIX, 152.

(4) Pettersson, Ofversigt of K. Vetenskaps-Akademies; Förhandliger; 1878; Stockolm, N. 9, pag. 3.

(5) A. Naccari, " Sulla variazione del calore specifico del mercurio al crescere della temperatura „. Atti della R. Acc. delle scienze di Torino, voi. XXIII; adunanza del 17 luglio 1888; Nuovo Cimento 1888.

(6) Milthaler, Annalen der Physik. und Chemie vou S. Wiedemann, 1889, vol. XXXVI, compara anche Landolt und Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen, 2ª edizione Berlino 1894.

I fisici Dulong et Petit determinandone il calore specifico medio fra 0^0 e 100^0 e fra 0^0 e 300^0, trovarono nel secondo intervallo un valore 0,0350 assai maggiore di quello 0,0330 ottenuto nel primo. Il Regnault col metodo assai incerto del raffreddamento trovò per gli intervalli di temperatura fra 5 e 16^0, fra 10 e 15^0, e fra 15 e 20^0 dei valori crescenti con la temperatura, cioè 0,0282; 0,0283; 0,0290, ma però lo stesso Regnault riconobbe che i valori ottenuti erano troppo piccoli : d' altra parte le incertezze del metodo del raffreddamento non permettevano di stabilire se il calore specifico del mercurio crescesse veramente colla temperatura.

Nel 1876 il Winkelmann trovò che il calore specifico medio del mercurio fra 50 e 18^0 è maggiore che fra 144 e 20^0, cioè che esso descesce colla temperatura.

Il Pettersson nel 1879 studiando se il mercurio potesse servire come liquido calorimetro, giunse al resultato, che fra 0 e 5^0, fra 0 e 16^0, fra 0 e 36^0 il suo calore specifico rimane sensibilmente costante.

A questo punto era la questione, quando se ne occupò nel 1888 il prof. Naccari : Egli determinò con metodo rigoroso il calore specifico medio del mercurio fra la temperatura ordinaria e quelle di 100^0; 180 e 226^0. Egli si servì del metodo dei miscugli, impiegando il petrolio bollente ad alta temperatura, come liquido calorimetrico : i termometri erano stati confrontati col termometro ad aria : i resultati si fondano sopra tre serie accuratissime di misure, comprendenti complessivamente 28 determinazioni.

Questo studio prova irrefiutabilmente che il mercurio ha un calore specifico decrescente con la temperatura ; lascia però incerti sul modo di variare del calore specifico del mercurio alle ordinarie temperature : giacchè la formula dedotta da determinazioni fatte a 100^0, 180^0, 226^0, non può estendersi senza ulteriore dimostrazione, a temperature comprese fra 0 e 30^0.

Nel 1890 il Milthaler determinò nuovamente il calore specifico del mercurio fra 0 e 200^0 adoperando il metodo dei miscugli. Entro questi limiti di temperatura egli trova che il calore specifico può essere rappresentato dalla formula:

$C_T = 0{,}033266 - 0{,}0000092T$, la quale dà resultati assai concordi con quelli trovati dal prof. Naccari.

I progressi recenti della termometria e le nuove e più esatte

determinazioni del calore specifico dell'acqua, ci hanno fatto ritenere non inutile il riprendere lo studio del calore specifico del mercurio alle ordinarie temperature, occorrendo spesso che esso possa venire impiegato nei calorimetri in luogo dell'acqua, come fu già proposto da molto tempo dal venerando prof. G. Cantoni, nostro predecessore.

Per tale studio noi abbiamo impiegato quegli stessi termometri in vetro duro normale, accuratamente paragonati col termometro a idrogeno, i quali ci servirono nelle nostre determinazioni del calore specifico dell'acqua e così pure della stessa stufa a vapor d'acqua e di tutti gli apparecchi che abbiamo altra volta minutamente descritti (1). Il metodo impiegato in questo studio fu il seguente:

Si facevano cadere in un calorimetro formato da lamina sottile di acciajo (del peso di gr. 36 all'incirca) contenente una massa di mercurio puro (del peso di gr. 2700) una certa massa di platino puro formata (2) da 48 palline, del peso complessivo di gr. 118,4, previamente scaldate a 100^0 nella stufa a vapor d'acqua.

La temperatura iniziale T del calorimetro era sempre uguale a quella dell'ambiente, per cui lavorando per circa due anni, si ebbero ripetutamente tutte le temperature iniziali comprese tra 0^0 e $+31^0$: il riscaldamento del calorimetro (che era di circa $2^0,7$) si leggeva su termometri a cinquantesimi, facendo le letture con cannocchiale munito di oculare micrometrico, con la precisione di $\frac{1}{1000}$ di grado. Le determinazioni che furono in numero di circa 400 si raggrupparono, riunendo insieme, quelle in cui la temperatura iniziale era compresa fra zero e 1^0; fra 1 e 2^0; fra 2 e 3^0; e così via dicendo. Si ottennero così trenta serie composte ciascheduna di 12 fino a 14 determinazioni, tutte concordantissime:

Così si calcolarono i valori del calore specifico del platino (rispetto al mercurio) per ciaschedun grado compreso fra 0^0 e 30^0.

(1) Confronta Bartoli e Stracciati, " Il calore speficico dell'acqua ". Atti dell'Accademia Gioenia, 4a, T. IV Catania 1892 e Nuovo Cimento serie 3a serie, voi. XXXII, e Journal de Physique fascicolo di novembre e Dicembre 1894.

(2) Il platino era stato fornito come puro dalla Casa Matthey di Londra. L'analisi portata su quattro grammi di questo platino dal Chiar.mo nostro collega prof. Papasogli, provò che conteneva traccio di iridio.

Il riscaldamento del calorimetro essendo mai superiore a $2^0,7$ si ammetteva che *il calore specifico determinato fosse quello del platino, medio fra la temperatura 100^0 e quella* t *finale del calorimetro, riferito al calore specifico vero del mercurio alla temperatura* $\frac{t+T}{2}$: vale a dire, si ammetteva che fra le temperature vicine t e T, il calore specifico vero del mercurio variasse linearmente, ipotesi, come vedremo, confermata dai resultati a cui siamo giunti [1]. La stessa serie di esperienze si ripeteva con le stesse palline di platino, nelle stesse giornate, ed in condizioni uguali (per quanto era possibile) impiegando l'acqua come liquido calorimetrico. Operando nel modo precedentemente indicato pel mercurio, si poterono così ottenere i calori specifici medii del platino fra 100^0 e θ corrispondenti a tutte le temperature θ comprese fra 0^0 e $+ 30^0$, riferiti, in ciascheduna serie al calore specifico medio dell' acqua fra T e t, preso come unità. Moltiplicando questi valori pel calore specifico medio dell' acqua, fra T e t, deducendolo dalla nostra memoria " Riduzione dei calori specifici dell' acqua al termometro a idrogeno " [2] si calcola di grado in grado il calore specifico del platino medio fra 100' e θ riferito al calore specifico vero dell'acqua a $+ 15^0$.

Tracciando due curve, l'una pel calore specifico $m_{100,\,\theta}$ del platino riferito al mercurio a θ gradi, e l' altra pel calore specifico $M_{100,\,\theta}$ del platino riferito all' acqua a $+ 15^0$ si misurarono graficamente e con molta precisione i valori di $m_{100,\,\theta}$ e di $M_{100,\,\theta}$ corrispondenti a $\theta = 0^0$; $\theta = 1^0$; $\theta = 2^0$; $\theta = 3^0$; $\theta = 4^0$ etc.. . . $\theta = 30^0$ donde si potè calcolare il calore specifico vero X_θ del mercurio alla temperatura θ, riferito a quello dell'acqua a $+ 15^0$ con la relazione:

$$X_\theta \, m_{100,\theta} = M_{100,\,\theta}$$

Le due curve così ottenute sono regolari, quando si apporti alla

(1) Il mercurio si attingeva ogni tante volte, da una grande massa di circa quaranta chilogrammi. Il mercurio che fu scelto di quello commercialmente puro, fu prima trattato con gli acidi acetico, solforico e nitrico: l'analisi portata su dieci grammi di mercurio co lo provò purissimo.

(2) Bartoli e Stracciati, Rendiconti del R. Istituto Lombardo serie 2ª, vol. XXVI; Nuovo Cimento, serie 3ª, vol. XXXIV, anno 1893; e Gazz. chim. 1894.

temperatura letta t', le duvute correzioni z per lo spostamento dello zero, i per la pressione interna, e per la pressione esterna, C per il calibro, f per l'intervallo fondamentale, H per la riduzione al termometro a idrogeno, onde poter calcolare la vera temperatura t, con la formula:

$$t = t' + z + i + e + C + f + H.$$

Così per esempio riporteremo alcune correzioni al termometro Tonnellot in vetro duro, N 4285 adoperato in questi studii.

TAVOLA I.

t'	z	i	e	C	f	H	t
+5°,857	+0,0627	+0,0118	—0,0039	—0,0766	—0,0037	—0,0286	+5°,8187
+8 ,384	+0,0651	+0,0135	—0,0039	—0,1104	—0,0054	—0,0387	+8 ,3042
+9 ,146	+0,0666	+0,0140	—0,0039	—0,1209	—0,0059	—0,0414	+9 ,0545
+2 ,767	+0,0600	+0,0096	—0,0034	—0,0481	—0,0022	—0,0175	+3 ,4084

Quando invece si adoperano i termometri soltanto calibrati e non vi si apporti altra correzione che quella dello zero, (come si procedeva un tempo nelle misure termiche) si ottengono delle curve molto singolari le quali presentano, così pel mercurio come per l'acqua, un grande numero di massimi e minimi, nel solo intervallo fra 0° e + 30°.

Daremo ora qualche esempio numerico per mostrare il processo tenuto per calcolare $m_{100,\theta}$ a $M_{100,\theta}$.

TAVOLA II.

Peso del mercurio ridotto al vuoto	Equivalente in mercurio del calorimetro	Peso del platino	Temperature lette				Temperature corrette		Barometro a zero	Temperatura iniziale del platino	Correzione pel raffreddamento	Correzione per la colonna non immersa	Aumento di temperatura del calorimetro	Raffreddamento del platino	$m_{100,\theta}$
			Iniziale	Dopo 1'	Dopo 5'	Dopo 10'	iniziale	finale							
2615,16	363,14	118,37	8°,226	11°,586	11°,500	11°,392	8,1920	11,5520	759,84	99,99	+0,0144	+0,0056	3°,3800	88,4480	0,96146
2632,65	363,14	118,37	8 ,496	11 ,880	11 ,754	11 ,656	8,4630	11,7947	761,06	100,04	+0,0129	+0,0058	3 ,3504	88,2266	0,96110
2599,31	363,14	118,37	8 ,228	11 ,580	11 ,458	11 ,370	8,1970	11,4900	758,84	99,77	+0,0119	+0,0066	3 ,3115	86,2615	0,96077
2645,79	363,14	118,37	8 ,178	11 ,438	11 ,366	11 ,272	8,1470	11,3980	758,18	99,93	+0,0123	+0,0064	3 ,2607	86,5133	0,96072
2636,80	363,14	118,37	8 ,066	11 ,342	11 ,254	11 ,140	8,0350	11,3014	759,79	99,99	+0,0150	+0,0065	3 ,2879	86,6671	0,96147

TAVOLA III.

Peso dell'acqua ridotto al vuoto	Equivalente in acqua del calorimetro	Peso del platino	Temperature lette				Temperature corrette		Barometro a zero	Temperatura iniziale del platino	Correzione pel raffreddamento	Correzione per la colonna non immersa	Aumento di temperatura del calorimetro	Raffreddamento del platino	$M_{100,\theta}$
			Iniziale	Dopo 1'	Dopo 2'	Dopo 4'	iniziale	finale							
117,51	4,19	118,37	16°,604	19°,092	19°,072	18°,988	16,5670	19,0520	738,8	99,02	+0,0139	+0,0071	2°,5060	79,9470	0,032229
116,73	4,19	118,37	16 ,672	19 ,172	19 ,156	19 ,090	16,6250	19,1820	731,3	98,93	+0,0110	+0,0071	2 ,5251	79,7799	0,032333
116,85	4,19	118,37	16 ,384	18 ,892	18 ,876	18 ,814	16,3460	18,8489	780,5	98,90	+0,0104	+0,0070	2 ,5253	80,0337	0,032202
117,26	4,19	118,37	16 ,516	19 ,018	19 ,006	18 ,950	16,4790	18,9780	780,4	98,90	+0,0093	+0,0070	2 ,5153	79,9057	0,032989
119,21	4,19	118,37	16 ,488	18 ,968	18 ,952	18 ,882	16,4509	18,9270	735,9	99,10	+0,0115	+0,0069	2 ,4945	80,1546	0,032442
117,65	4,19	118,87	16 ,584	19 ,072	19 ,054	18 ,976	16,5470	19,0320	736,0	99,11	+0,0127	+0,0070	2 ,5047	80,0583	0,032204

N. B. I numeri delle ultime colonne di questa tavola vanno moltiplicati per il calore specifico medio dell'acqua fra la temperatura iniziale e quella finale del calorimetro.

Segue la tavola dei risultati da noi ottenuti, dove C_T indica il calore specifico vero del mercurio alla temperatura T avendo preso per unità di calore, il calore specifico vero dell'acqua a $+ 15^0$.

TAVOLA IV.

T Temp.	C_T Calore specifico vero del mercurio	T Temp.	C_T Calore specifico vero del mercurio
0°	0,033 583	16°	0,033 527
1°	583	17°	520
2°	583	18°	512
3°	581	19°	497
4°	580	*20*°	0,033 493
5°	0,033 579	21°	483
6°	578	22°	472
7°	576	23°	462
8°	573	24°	447
9°	569	*25*°	0,033 432
10°	0,033 563	26°	417
11°	557	27°	402
12°	551	28°	388
13°	546	29°	367
14°	540	*30*°	0,033 348
15°	0,033 533	31°	331

Questi risultati possono rappresentarsi bene con la formula seguente :

$$C_T = 0,033583 - 0,000000333T - 0,000000125T^2 - 0,00000004165T^3$$

oppure con l'altra :

$$C_T = 0,33583 + 0,00000117T - 0,0000003T^2.$$

Le nostre esperienze sul mercurio conducono a resultati assai concordanti con quelli trovati dal Naccari e dal Winkelmann, quando si riferisca il calore specifico del mercurio non più al calore specifico vero dell' acqua a + 15°, ma all' *antica calorìa*, cioè alla quantità di calore occorrente a riscaldare un chilogrammo di acqua da 0° ad 1°. Per ottenere questa riduzione, basta dividere [1] i numeri da noi riportati nella tavola IV per il numero 1,00656 che rappresenta il calore specifico medio dell'acqua fra 0° e + 1° (riferito al termometro a idrogeno, ed alla calorìa moderna, cioè al calore specifico vero dell'acqua a + 15°).

La tavola seguente mostra questa concordanza :

TAVOLA V.

T	Barioli e Stracciati	Naccari	Winkelmann	T	Bartoli e Stracciati	Naccari	Winkelmann
0°	0,00336	0,03337	0,03336	16°	0,03331	0,03328	0,03325
2°	36	36	35	18°	29	27	24
4°	36	35	33	20°	27	26	22
6°	36	34	32	22°	25	25	21
8°	35	33	31	24°	23	24	19
10°	34	32	29	26°	20	23	18
12°	33	30	28	28°	17	22	17
14°	0,03332	0,03329	0,03326	30°	0,03313	0,03321	0,03315

Pavia. Istituto Fisico dell'Università. Aprile 1895.

---

[1] Vedasi Bartoli e Stracciati, " Riduzione dei calori specifici dell'acqua al termometro a idrogeno ". Nuovo Cimento 1898 e Rendiconti del R. Istituto Lombardo 1898.

Sul calore specifico di alcuni metalli (platino, argento, stagno, piombo, rame),

nota di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

(*Giunta il 27 aprile 1895*).

Avendo noi dovuto occasionalmente determinare il calore specifico del platino, dell'argento, dello stagno, del piombo e del rame con metodi e con apparecchi di grande precisione, abbiamo pensato che potesse riescire di qualche utilità il pubblicarne i resultati finali, tanto più che questi sono le medie di un numero grandissimo di determinazioni molto concordanti fra loro, e perchè sono sempre riferiti ad una stessa unità di calore ben definita cioè al vero calore specifico dell'acqua a $+15^0$.

I metalli furono preparati allo stato di soddisfacente purezza, e finito lo studio, ne furon fatte delle analisi accuratissime, sopra considerevole quantità (da 5 a 20 grammi)..

Fu determinato per ciaschedun metallo il calore speficico medio $m_{100,\,T}$ fra la temperatura di 100^0 e quella T finale dell'acqua del calorimetro: moltiplicando $m_{100,\,T}$ pel calore specifico medio dell'acqua fra la temperatura finale T e quella iniziale t del calorimetro, si otteneva il calore specifico medio $C_{100,\,T}$ fra 100^0 e $+T$ riferito all'acqua a $+15^0$ [1].

Per ciaschedun metallo le determinazioni furono più centinaja: riunendo tutte quelle in T era compreso fra 0^0 ed 1^0; fra 1 e 2^0; fra 2 e 3^0; fra 3 e 4^0, e così di seguito, si ottennero per ciaschedun metallo trentadue serie composte di 5 a 20 termini: prendendo la media dei termini di ciascheduna serie si ottennero così 32 punti di una curva, la quale permise di misurare i valori di $C_{100,T}$ corrispondenti a $T=10^0$, $T=12^0$, $T=14^0$, $T=16^0$, $T=18^0$, $T=20^0$. Ammettendo inoltre, che fra $T=10^0$ e $T=20^0$ i valori di $C_{100,\,T}$

(1) Perciò si faceva uso delle tavole pubblicate in fine della nostra memoria "Riduzione del calore specifico dell'acqua al termometro a Idrogeno „. Rendiconti del R. Istituto Lombardo 1893; Nuovo Cimento 1893 e Gazz. chim. 1894.

fossero sensibilmente rappresentati, da una retta (ipotesi poco discosta dal vero) si prese la media di questi valori :

$$\frac{C_{100,10} + C_{100,12} + C_{100,14} + C_{100,16} + C_{100,18} + C_{100,20}}{6}$$

come valore di $C_{100,15}$ pel metallo studiato.

Per quello poi che riguarda gli apparecchi e i metodi adoperati in questo studio, sono quelli stessi già minutamente descritti nella nostra estesa memoria pubblicata negli Atti dell'Accademia Gioenia, Catania, 1892, e di cui un sunto fu pure pubblicato nella Gazzetta Chimica 1893 e nel Nuovo Cimento 1893 : e perciò non stiamo qui a ripeterne la descrizione.

Avvertiamo per ultimo che i metalli, prima di essere studiati, furono per centinaja di volte riscaldati a $+100^0$ e poscia raffreddati rapidamente nell'acqua alla temperatura ordinaria.

Platino.

Il platino era diviso in 48 palline del peso complessivo di grammi 118,4. Il peso dell'acqua del calorimetro era gr. *150*. Il platino fu acquistato dalla casa Matthey di Londra come puro : l' analisi portata su *cinque* grammi di platino, rivelò una piccolissima quantità di iridio e traccie di altri metalli della famiglia del platino.

Segue la tavola :

	T		$C_{100,T}$
	$+10^0$		0,032 20
	12^0		0,032 22
	14^0		0,032 23
	16^0		0,032 24
	18^0		0,032 27
	20^0		0,032 27
Media	$+15^0$	Media	0,032 238

Onde si deduce pel calore specifico medio del platino fra 100^0 e 15^0 (riferito al vero calore specifico dell'acqua a $+15^0$) il numero 0,032238.

Argento.

Era diviso in tre palline del peso complessivo di gr. 253,2: l'acqua del calorimetro pesava gr. 250.

L'argento era stato acquistato come puro: l'analisi accuratissima portata sopra grammi 7 di argento provò che esso conteneva 0,47 su *mille* di rame, e 0,16 su *mille* di oro.

Seguono i valori di $C_{100, T}$:

	T		$C_{100, T}$
	10^0		0,0562 0
	12^0		0,0562 3
	14^0		0,0562 5
	16^0		0,0562 7
	18^0		0,0562 7
	20^0		0,0562 8
Media	15^0	Media	0,0562 5

Perciò ammettendo, come pel platino, che il calore specifico medio $C_{100, T}$ fra $T = 10^0$ e $T = 20^0$ sia funzione lineare di T, il valore medio 0,05625 rappresenta il calore specifico medio fra 100 e 15^0 dell'argento riferito all'acqua a $+ 15^0$.

Stagno.

Fu acquistato come puro : l'analisi accurata eseguita su 18 gr. di stagno, provò che esso conteneva il 0,30 su mille di ferro e il 0,08 su mille di piombo.

Esso era diviso in trentatrè palline del peso totale di gr. 650,8: l'acqua del calorimetro pesava gr. 890.

Ecco i risultati :

	T	$C_{100, T}$
	$+10^0$	0,0555 2
	12^0	0,0555 4
	14^0	0,0555 3
	16^0	0,0555 6
	18^0	0,0555 7
	20^0	0,0555 8
Media	$+15^0$	0,0555 5

Ammettendo che fra 10 e 20° $C_{100,T}$ sia fuuzione lineare della temperatura T, questo valore :

0,05555

rappresenta il calore specifico medio dello stagno fra 100 e 15° riferito all'acqua a + 15°.

Piombo.

Fu acquistato come chimicamente puro: l'analisi accuratissima eseguita su gr. 28 di metallo, provò che esso conteneva 0,30 su mille di tallio, e traccie non valutabili di altri metalli.

Era diviso in 55 palline, del peso complessivo di *1600 grammi:* l'acqua pesava *2000* grammi.

Ecco i resultati :

T	$C_{100,T}$
10°	0,03088 4
12°	0,03088 5
14°	0,03088 6
16°	0,03088 8
18°	0,03088 95
20°	0,03088 95
Media 15°	Media 0,03088 7

Onde si deduce che il calore specifico medio del piombo fra 100° e 15° riferito all'acqua a + 15° è 0,0308 87.

Rame.

Abbiamo sperimentato con due qualità di rame, del meno impuro che si trova in commercio.

L'uno (1) conteneva l' 1,2 per mille di stagno e l'1,2 per mille di oro : era diviso in venti palline del peso complessivo di gr. 379, indorate elettroliticamente, l'acqua posava gr. *904.*

Il suo calore spec. medio fra 100° e +15° risultò $C_{100,15}$=0,0933 92 (media di più che cento determinazioni).

L'altra qualità di rame, conteneva soltanto il 0,05 per mille di stagno e traccie di altri metalli: era divisa in 80 palline del peso complessivo di gr. 2830. L'acqua del calorimetro pesava gr. 8000. Il suo calore specifico medio fra 100 e 15° riferito all'acqua a +15° risultò:

0,093045

come media di più che cento determinazioni.

Riuniamo nei seguente prospetto i calori specifici medii fra 100 e + 15° dei metalli studiati, riferiti al calore specifico vero dell'acqua a + 15°.

		$C_{100,T}$
	Platino (contenente traccie di iridio)	$C_{100,T}$=0,032 238
	Argento (contenente 0,47 su mille di rame e 0,16 su mille di oro) . . .	=0,056 250
	Stagno (contenente 0,30 su mille di ferro, e 0,08 su mille di piombo) . . .	=0,055 550
	Piombo (contenente 0,30 su mille di tallio e traccie di altri metalli) . . .	=0,030 887
(I)	Rame (contenente 1,2 su mille di stagno e 1,2 su mille di oro)	=0,093 392
(II)	Rame (contenente 0,05 su mille di stagno e traccie di altri metalli)	$C_{100,T}$=0,093 045

Questi valori di $C_{100,T}$, possono essere riferiti all'antica calorìa (cioè alle quantità di calore occorrente a riscaldare un grammo di acqua da 0° ad 1°): basta perciò dividerli pel numero 1,006 56, che rappresenta il calore specifico medio dell'acqua fra 0° dd 1° (riferito al termometro a idrogeno, ed alla calorìa moderna, cioè al vero calore specifico dell'acqua a + 15°) (¹). Si ottengono così i valori seguenti:

Platino . . .	$C_{100,T}$=0,032 03
Argento . .	0,055 88
Stagno . . .	0,055 18
Piombo. . .	0,030 69
Rame (I) . .	0,092 78
Rame (II) . .	0,092 43

Pavia. Istituto Fisico dell'Università. Aprile 1895.

(¹) Vedansi le nostre memorie sopra citate.

Sui composti mercurio-chinolinici;

nota di L. PESCI.

(*Giunta il 28 aprile 1895*).

Sono noti alcuni composti che la chinolina fornisce reagendo coi sali mercurici, composti i quali furono finora considerati come combinazioni molecolari della chinolina coi sali mercurici stessi. Essi furono descritti da Hofmann (¹) e da U. Schiff (²).

Hofmann ottenne il prodotto C_9H_7N , $HgCl_2$, trattando una soluzione alcoolica di sublimato corrosivo con chinolina. Schiff descrisse il nitrato $Hg(NO_3)_2$, $2C_9H_7N$ ed il cianuro $Hg(CN)_2$, $2C_9H_7N$, i quali ottenne per addizione diretta dei componenti.

Le ultime ricerche su questo argormento, quelle di Schiff, datano da oltre trent' anni. In questo frattempo, che io mi sappia nulla si è fatto per indagare la vera natura di tali prodotti.

Lo studio dei composti organo-mercurici che mi occupa da qualche tempo, mi ha condotto all'esame di queste combinazioni e di quelle, consimili, fornite dalla piridina. Esporrò i risultati delle indagini fatte sulle combinazioni che dà la chinolina.

Le ricerche sulla piridina, ormai compiute saranno argomento di una prossima pubblicazione.

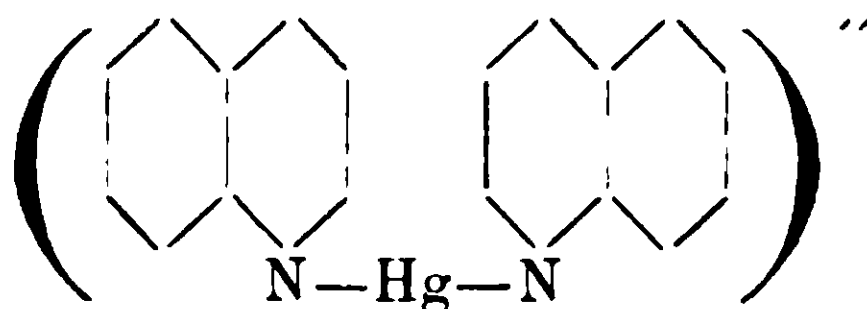
Premetto che per le mie esperienze mi valsi della chinolina pura, ottenuta rettificando quella preparata col metodo di Skraup; oppure depurando accuratamente quella ricavata dal catrame. Riguardo a quest'ultima dirò che anche rettificata mediante ripetute distillazioni essa contiene copia ragguardevole di sostanze estranee; tale da riescire inadatta alle preparazioni che andrò descrivendo.

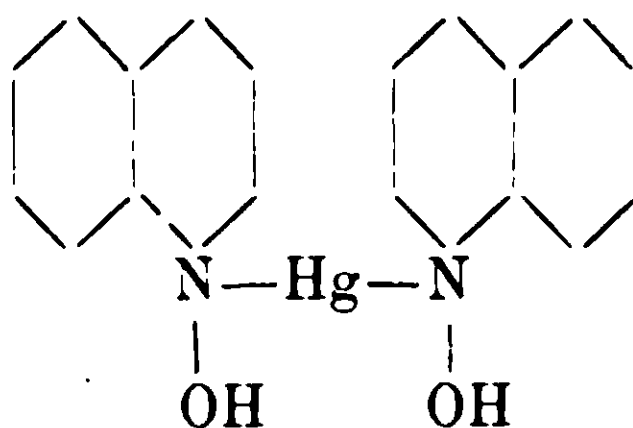
Per averla pura dovetti trasformarla in dicromato che feci cristallizzare ripetutamente fino a punto di fusione costante (167°,5). Da quel sale ricorsi l'alcaloide mediante idrato potassico.

(¹) Ann. **47**, 83.

(²) Comp. Rend. **57**, 837. " Selmi Enciclop. chim. IV, 277.

Dalle mie indagini risultò che le combinazioni mercurio-chinoliche rappresentano i sali della mercurio-chinolina:

$$\left(\text{N—Hg—N} \right)''$$

l'idrato della quale

$$\begin{matrix} \text{N—Hg—N} \\ | \quad\quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{matrix}$$

si potè ottenere, in soluzione acquosa soltanto però, decomponendo il cloruro corrispondente mediante ossido di argento, oppure decomponendo il solfato mediante l'idrato od il carbonato di bario o mediante l'idrato di piombo; oppure, finalmente, scaldando la soluzione acquosa di chinolina con ossido giallo di mercurio [1]. In qualunque modo preparata, la soluzione dell'idrato di mercurio-chinolina contiene sempre una quantità più o meno rilevante di chinolina.

Dei metodi che ho indicato per ottenere la soluzione acquosa di questo prodotto, il più spedito è quello di decomporre il solfato di mercurio-chinolina per mezzo del carbonato di bario.

Si sospese nell'acqua distillata il carbonato di bario, preparato di ricerche, aggiungendone tanto da avere una poltiglia molto fluida; e si aggiunse, a piccole prese, il solfato $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} > Hg \right) SO_4$, sbattendo vivamente ed operando in modo da avere sempre il car-

[1] Schiff intravide la costituzione di questi composti mercurio-chinolinici. Difatti nella Enciclopedia chimica citata, egli stesso scrive:

" Il nitrato di mercuriochinolina si presta alla doppia decomposizione coi sali alcalini;
" meglio ancora si presta l'acetato di mercuriochinolina il quale si ottiene sciogliendo la
" chinolina in uno sciolto di acetato mercurico. Il nuovo acetato è solubilissimo e non
" cristallizza, ma la soluzione concentrata serve benissimo per *trasportare il complesso*
" $(C_9H_7N)_2Hg$ *in altri composti per via di decomposizione* „.

bonato in eccesso. Si ebbe svolgimento di anidride carbonica e contemporaneamente una parziale decomposizione dell'idrato che si andò formando, con separazione di chinolina e produzione di una polvere rosso-kermes, la quale era, molto verosimilmente, carbonato basico di mercurio. Questa materia, rosso-kermes, non potè essere separata dal solfato e carbonato di bario a quali era commista.

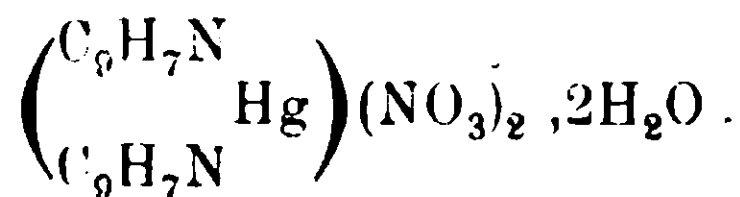
Il liquido filtrato era perfettamente scolorito, aveva odore di chinolina, aveva reazione alcalina forte alla carta di tornasole, ma non agiva sulla carta di curcuma, nè sulla fenolftaleina. Possedeva sapore ardente.

Evaporato, anche a bassa temperatura, svolse chinolina e depose ossido di mercurio. Si decompose in modo simile anche per azione della potassa caustica, del carbonato di sodio, dell'alcool, dell'etere solforico.

Trattato cogli acidi cloridrico, ossalico, azotico, fino a neutralizzazione diede precipitati scoloriti, cristallini.

Coll' idrogeno solforato fornì solfuro di mercurio e perdette la reazione alcalina.

La presenza dell' idrato di mercuriochinolina in questo sciolto fu principalmente dimostrata dal fatto che il prodotto cristallino ottenuto neutralizzando mediante l'acido acetico e precipitando con azotato di potassio, fatto cristallizzare dall'acqua bollente, dimostrò possedere le proprietà e la composizione dell'azotato di mercurio-chinolina

$$\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)(NO_3)_2 , 2H_2O .$$

Neutralizzando lo stesso sciolto mediante l'acido cloridrico si ottenne una combinazione del cloruro di mercuriochinolina con cloridrato di chinolina $3\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)Cl_2 , C_9H_7NHCl$ della quale dirò in appresso.

Sulla soluzione di idrato di mercuriochinolina fu poi possibile compire determinazioni relative, aventi principalmente per iscopo di stabilire la funzione del mercurio contenuto in questo alcaloide.

Il mercurio contenuto nei composti mercurio-chinolinici è a fun-

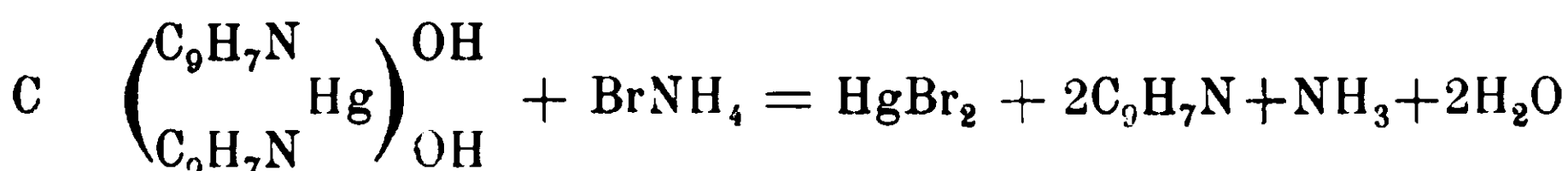
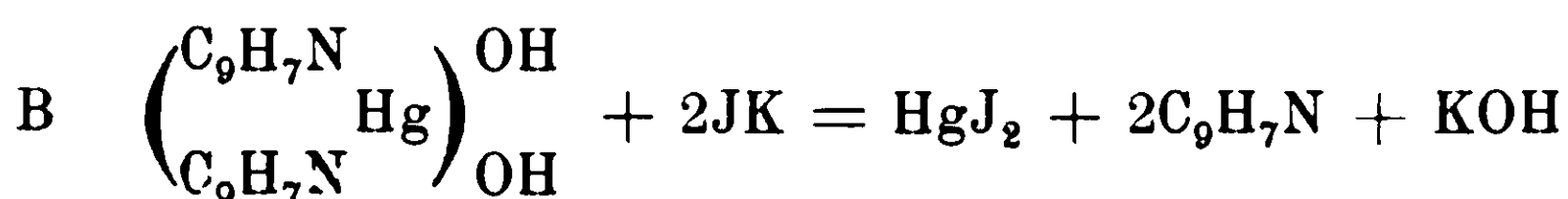
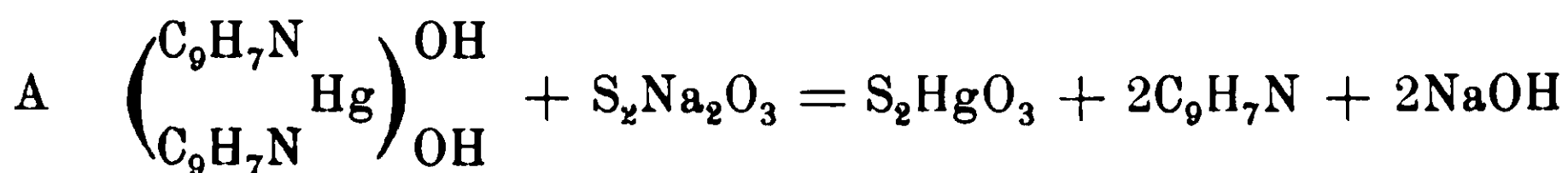
zione mercuriammonica, come quello contenuto nella mercurio-acetanilide di Oppenheim e Pfaff [1] e se ne hanno prove tanto nei saggi qualitativi, quanto nelle determinazioni quantitative (relative).

Lo sciolto dell'idrato con iposolfito di sodio, con joduro di potassio, assume reazione caustica gagliarda. Col bromuro di ammonio svolge abbondantemente ammoniaca.

L'andamento di queste reazioni è espresso dalle seguenti equazioni :

$$A \quad \left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + S_2Na_2O_3 = S_2HgO_3 + 2C_9H_7N + 2NaOH$$

$$B \quad \left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2JK = HgJ_2 + 2C_9H_7N + KOH$$

$$C \quad \left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + BrNH_4 = HgBr_2 + 2C_9H_7N + NH_3 + 2H_2O$$

E ciò potè essere dimostrato eseguendo sopra volumi eguali di una soluzione dell'idrato, le determinazioni relative seguenti :

1° proporzione del mercurio;

2° quantità di idrossido di sodio generato per opera dell'iposolfito di sodio;

3° quantità di idrossido di potassio prodotto per opera dell'joduro di potassio;

4° quantità di ammoniaca svolta per azione del bromuro di ammonio.

Le determinazioni della soda caustica e della potassa caustica, ottenute nelle esperienze 2ª e 3ª, furono eseguite volumetricamente impiegando l'acido ossalico $\frac{N}{10}$ ed applicando come indicatore la fenolftaleina sulla quale, come sopra ho detto, l'idrato di mercuriochinolina è inattivo.

L'esperienza 4ª fu eseguita col metodo più volte descritto, da

[1] Piccinini, Gazz. chim. XXIV, 453.

me applicato per la determinazione dell'azoto mercurioammonico nei composti di questo radicale ([1]).

Ecco ora i risultati delle esperienze fatte, riferiti a 100 cc. di soluzione acquosa dell'alcaloide:

1° Solfuro di mercurio ottenuto mediante l'idrogeno solforato gr. 0,2224, pari a gr. 0,1917 di Hg.

2° A neutralizzare il liquido addizionato di iposolfito di sodio, occorsero cc. 19,1 di acido ossalico $\frac{N}{10}$: quindi si erano prodotti gr. 0,0764 di NaOH.

3° A neutralizzare il liquido addizionato di joduro di potassio furono necessarii cc. 19,6 di acido ossalico $\frac{N}{10}$: si erano dunque prodotti gr. 0,1098 di KOH.

4° L'ammoniaca svolta per opera del bromuro di ammonio neutralizzò cc. 19,05 di acido ossalico $\frac{N}{10}$; quindi si erano prodotti gr. 0,0324 di NH_3.

Raccogliendo questi risultati ad un atomo di mercurio, si hanno i valori seguenti:

2ª *esperienza* (NaOH prodotto di $S_2Na_2O_3$)

$$0,1917 : 0,0764 :: 200 : 79,71$$

Cioè il rapporto risulta sensibilmente di un atomo di mercurio a due molecole di idrossido di sodio (il calcolo sarebbe 200 : 80). Questo risultato corrisponde abbastanza bene alla reazione indicata nella equazione A dalla quale risulta che una molecola di idrato di mercuriochinolina, contenente appunto un atomo di mercurio, reagendo con iposolfito di sodio, fornisce due molecole di idrato di sodio.

3ª *esperienza* (KOH prodotto per mezzo dell'JK).

$$0,1917 : 0,1098 :: 200 : 114,6$$

Anche qui il rapporto risulta molto approssimativamente di un

([1]) Gazz. chim. XIX, 518 e XX, 465.

atomo di mercurio per due molecole di idrossido di potassio (il calcolo sarebbe : 200 : 122).

4ª *esperienza* (NH_3 prodotto per opera del $BrNH_4$)

$$0{,}1917 : 0{,}0324 :: 200 : 33{,}8$$

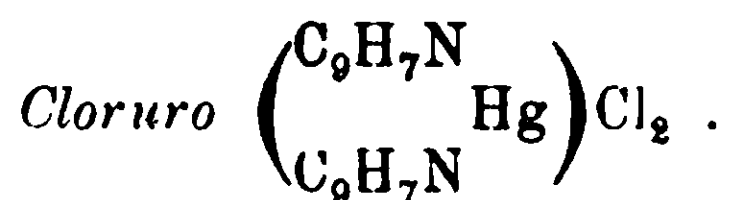
Il rapporto corrisponde sensibilmente a due molecole di ammoniaca per un atomo di mercurio, locchè combina con quanto è indicato dalla equazione C (il calcolo sarebbe 200 : 34).

Sali di mercuriochinolina.

I sali di mercuriochinolina sono cristallini, generalmente insolubili o quasi nei veicoli ordinarii.

Non sono tutti stabili: quelli ad acido debole si alterano facilmente perdendo chinolina ed assumendo un coloramento giallo.

Posseggono una certa facilità a produrre doppie combinazioni coi sali mercurici ed anche coi sali di chinolina.

Cloruro $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)Cl_2$.

Questo sale si ottenne o per doppia decomposizione tra l'acetato corrispondente ed il cloruro di sodio; oppure versando una soluzione alcoolica di sublimato corrosivo (1 molecola) in uno sciolto parimenti alcoolico di chinolina (2 molecole).

Il composto, preparato secondo il primo processo, è cristallizzato in aghi sottili scoloriti. Preparato invece col secondo metodo, è in poliedri piccolissimi visibili soltanto al microscopio a forte ingrandimento, aventi apparentemente la forma di romboedri.

È insolubile nell'acqua fredda; si scioglie alquanto nell'acqua e nell'alcool bollenti.

Esposto all'azione del calore, rammollisce verso 150° ed aumentando la temperatura, si va facendo di più in più fluido, decomponendosi progressivamente. La fusione è completa verso 200° ed il liquido è di colore bruno-scuro.

Analisi :

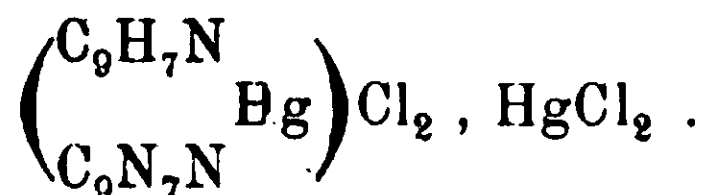
I. gr. 0,2787 di sostanza, stemperati all'acqua e decomposti me-

diante idrogeno solforato, fornirono gr. 0,1242 di HgS. Nel liquido separato da questo solfuro si determinò il cloro e se ne trovarono gr. 0,0374.

II. gr. 0,4753 di sostanza fornirono gr. 0,2112 di HgS.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg %	37,81	38,42	38,31
Cl %	13,42	12,43	—

Cloruro di mercuriochinolina con cloruro mercurico

$$\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9N_7N \end{matrix}\right) Cl_2 \text{ , } HgCl_2 \text{ .}$$

Fu preparato per doppia decomposizione tra la soluzione acquosa dell' *acetato di mercurio-chinolina con acetato mercurico,* $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)(C_2H_3O_2)_2$, $Hg(C_2H_3O_2)_2$ e uno sciolto parimenti acquoso di cloruro di sodio ; oppure versando una soluzione alcoolica di sublimato corrosivo (1 molecola) in uno sciolto pure alcoolico di chinolina (1 molecola).

È in forma di prismetti microscopici , se preparato per doppia decomposizione. Ottenuto coll' altro processo è apparentemente amorfo.

Si scioglie nell' alcool bollente e se ne separa in forma di piccolissimi romboedri.

È insolubile nell'acqua.

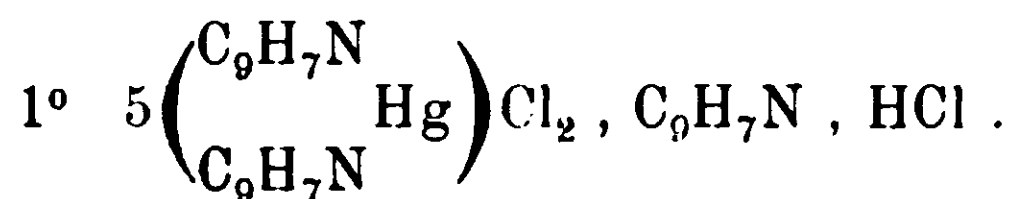
I. gr. 0,8287 di sostanza diedero gr. 0,4835 di HgS.

II. gr. 0,3111 di sostanza diedero gr. 0,1814 di HgS.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg %	50,00	50,24	50,03

Questo composto corrisponde al cloruro descritto da Hofmann e, come sopra è detto, si può difatti preparare anche col processo da questo autore indicato.

Cloruro di mercuriochinolina con cloridrato di chinolina

$$1^o \quad 5\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)Cl_2 \,,\; C_9H_7N \,,\; HCl \,.$$

Fu preparato trattando alla temperatura del bagno maria il cloruro ordinario con soluzione di cloridrato di chinolina al 20 %. cloruro si scioglie abbondantemente e, per raffreddamento, si separa il nuovo composto cristallizzato in forme prismatiche, scolorite, trasparenti, appartenenti in apparenza al sistema triclino.

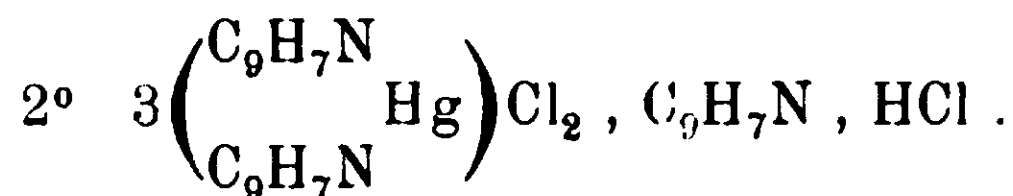
Fonde a 143°.

Si scioglie parzialmente nell' acqua bollente. Nell' alcool, pure bollente, si scioglie con facilità e se ne separa inalterato per raffreddamento.

I. gr. 0,6306 di sostanza diedero gr. 0,2584 di HgS.

II. gr. 0,3878 di sostanza cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,1591 di HgS.

	calcolato	trovato I.	trovato II.
Hg %	35,58	35,32	35,37

$$2^o \quad 3\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)Cl_2 \,,\; C_9H_7N \,,\; HCl \,.$$

Si ottenne neutralizzando con acido cloridrico la soluzione acquosa di idrato di mercuriochinolina, contenente chinolina, quale si ricava decomponendo il solfato per mezzo del carbonato di bario.

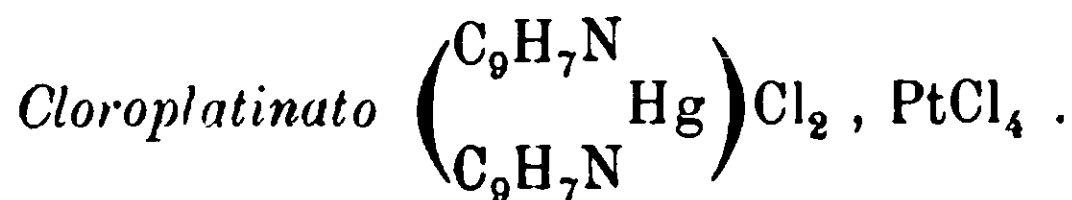
È in forma di aghi sottili, scoloriti.

Al calore e coi solventi si comporta come il cloruro ordinario.

Analisi:

Gr. 0,4232 di sostanza fornirono gr. 0,1676 di HgS.

	calcolato	trovato
Hg %	34,24	34,14

$$\textit{Cloroplatinato} \left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)Cl_2 \,,\; PtCl_4 \,.$$

Si preparò precipitando la soluzione dell' acetato mediante un eccesso di acido cloroplatinico.

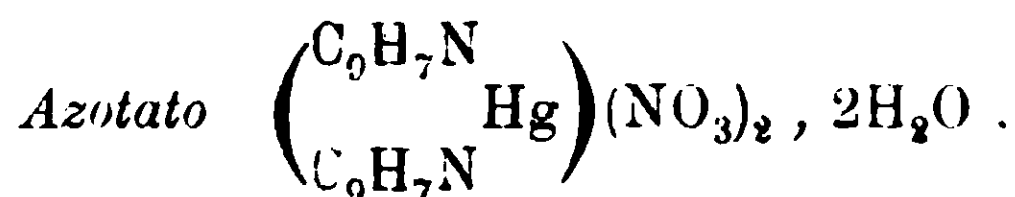
È una polvere amorfa di color giallo-isabella-chiaro.

Non si scioglie nell'acqua e neppure nell'alcool.

Fonde, decomponendosi, a 140-141°.

Gr. 0,5653 di sostanza fornirono gr. 0,1304 di Pt.

	calcolato	trovato
Pt %	22,71	23,07

Azotato $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)(NO_3)_2 \text{ , } 2H_2O$.

Si preparò trattando la soluzione dell'acetato con nitrato di potassio.

Grammi 6 di acetato $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)(C_2H_3O_2)_2 \text{ , } 2H_2O$, sciolti in circa 200 cc. di acqua distillata, furono trattati con uno sciolto di gr. 2,5 di nitrato potassico in 100 cc. di acqua. La massa si mantenne limpida per alquanto tempo, poi depose dei cristalli prismatici scoloriti, trasparenti, che furono raccolti, lavati con acqua e seccati fra carta.

Si ottenne anche dalla soluzione di idrato di mercuriochinolina neutralizzando prima mediante acido acetico, e precipitando poi con nitrato di potassio.

Questo composto fonde, con decomposizione, a 183-184°.

Si scioglie con facilità nell'acqua bollente, dalla quale si separa, per raffreddamento, ben cristallizzato.

A 100° perde interamente l'acqua di cristallizzazione.

I. gr. 1,4293 di prodotto esposti a 100° perdettero in peso gr. 0,0854.

II. gr. 0,3987 di sostanza diedero gr. 0,1491 di HgS.

	calcolato per $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} Hg\right)(NO_3)_2 \text{ , } 2H_2O$	trovato I.	trovato II.
H_2O %	5,83	5,97	—
Hg %	32,36	—	32,24

III. gr. 0,5851 di prodotto seccato a 100° fornirono gr. 0,2345 di HgS.

calcolalo per $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)(NO_3)_2$		trovato
Hg %	34,36	34,56

Il composto ottenuto da U. Schiff tra la chinolina ed il nitrato mercurico, corrisponde al nitrato anidro.

Solfato $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)SO_4$.

Si preparò facendo reagire due molecole di chinolina sopra una molecola di solfato mercurico.

Grammi 6 di solfato mercurico furono sciolti in 200 cc. di acqua distillata, contenente la quantità di acido solforico strettamente necessaria ad avere una soluzione completa del sale. Questo sciolto fu versato sopra 6 gr. di chinolina, agitando vivamente.

Si separò tosto una polvere bianca cristallina composta di ottaedri microscopici scoloriti, trasparenti.

Questo composto viene decomposto dall'acqua per opera della quale assume un coloramento giallo.

Si scioglie facilmente nella soluzione acquosa di chinolina e se ne separa ben cristallizzato per aggiunta di alcool. Si scioglie anche nella soluzione acquosa di solfato di chinolina (20 %), bollente e se ne separa per raffreddamento in bellissimi ottaedri.

L'alcool lo decompone. Se però all'alcool si aggiunse chinolina il sale vi si scioglie abbondantemente.

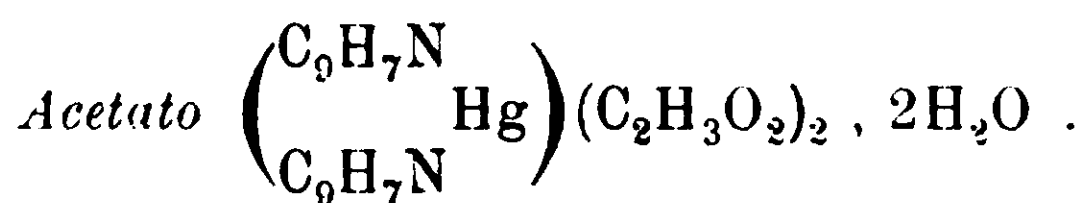
Fonde, con decomposizione, a 140-142°.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,5895 di prodotto, purificato mediante cristallizzazione dello sciolto bollente di solfato di chinolina, stemperati nell'acqua e trattati con idrogeno solforato, fornirono gr. 0,2500 di HgS. Il liquido dal quale fu separato questo solfuro, trattato con cloruro di bario fornì gr. 0,2669 di $SBaO_4$.

II. gr. 0,4515 di sostanza diedero gr. 0,1925 di HgS e gr. 0,1942 di $SBaO_4$.

	calcolato	trovato I.	trovato II.
Hg %	36,10	36,56	36,75
SO_3 %	14,44	15,54	14,77

$$\textit{Acetato}\ \left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \qquad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)(C_2H_3O_2)_2\ ,\ 2H_2O\ .$$

Si preparò facendo reagire due molecole di chinolina sopra una molecola di acetato mercurico, in soluzione acquosa concentrata.

Grammi 32 di acetato mercurico furono sciolti in gr. 70 circa di acqua tiepida. A questo sciolto si aggiunsero gr. 26 di chinolina.

Si produsse una leggera elevazione di temperatura. La massa fu abbandonata a sè in luogo fresco.

Si separarono grossi cristalli scoloriti, trasparenti, apparentemente trimetrici, di tipo prismatico tabulare.

Questo prodotto fu depurato sciogliendolo nella minor possibile quantità di acqua, scaldata a 40°, ed abbandonando lo sciolto a temperatura bassa, con che si ebbe il prodotto ben cristallizzato.

Esposto all'aria sfiorisce ed assume coloramento giallo.

Stando, alla temperatura ordinaria, in atmosfera secca, satura di vapore di chinolina, perde completamente l'acqua di cristallizzazione, senza colorarsi di giallo. Si ottenne questa deacquificazione tenendo il sale sotto una campana, in presenza di calce viva cosparsa di alcune gocce di chinolina.

Il sale così deacquificato è una massa bianca, opaca.

Il sale cristallizzato si scioglie abbastanza facilmente nell'acqua. La massima solubilità si ha a 40° circa. La soluzione, saturata a questa temperatura, si intorbida verso 50° e depone una sostanza oleosa. Stemperato nell'acqua boliente si decompone generando ossido giallo di mercurio, chinolina, che si separano ed il sale $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \qquad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)(C_2H_2O_2)_2$, $Hg(C_2H_3O_2)_2$ che resta in soluzione nel liquido caldo, ma se ne separa per raffreddamento cristallizzato in aghi setacei.

L'acetato di mercuriochinolina si scioglie nel cloroformio, nel benzolo. Coll'alcool si ha decomposizione, dimostrata dal prodursi di ossido giallo di mercurio.

Il sale secco, cioè disidrato, esposto all'azione del calore rammollisce a 94° e fonde completamente a 148° trasformandosi in un liquido limpido, scolorito.

All'analisi si ebbero i risulati seguenti :

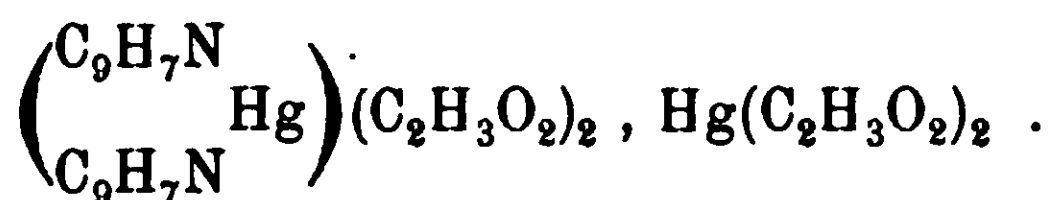
I. gr. 1,6368 di sostanza esposti in atmosfera secca (sopra la calce irrorata di chinolina), perdettero in peso gr. 0,0923. Quindi H_2O p. $^0/_0$ 5,64. Per la formola $\left(\begin{matrix}C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N\end{matrix}\right)(C_2H_3O_2)_2$, $2H_2O$, si calcola 5,88 $^0/_0$.

II. gr. 0,4790 di sostanza disidratata fornirono gr. 0,1927 di HgS.

III. gr. 0,4880 di sostanza disidratata fornirono gr. 0,1971 di HgS.

	calcolato per $\left(\begin{matrix}C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N\end{matrix}\right)(C_2H_3O_2)_2$	trovato II.	trovato III.
Hg $^0/_0$	34,72	34,68	34,82

Acetato di mercuriochinolina con acetato mercurico

$$\left(\begin{matrix}C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N\end{matrix}\right)(C_2H_3O_2)_2 \text{ , } Hg(C_2H_3O_2)_2 \text{ .}$$

Questo composto si forma come sopra è detto, per azione dell'acqua bollente sopra l'acetato di mercuriochinolina.

Fu preparato facendo reagire l'acetato di mercurio e la chinolina in quantità equimolecolari.

Grammi 32 di acetato di mercurio furono sciolti in 70 cc. di acqua tiepida. Allo sciolto si aggiunsero gr. 13 di chinolina. Si ebbe, pure in questo caso, una leggera elevazione di temperatura La massa, abbandonata a sè, depose aghi scoloriti, setacei, che vennero raccolti, seccati fra carta. L'acqua madre, concentrata a blando calore, diede nuova quantità di prodotto.

La sostanza così ottenuta fu purificata sciogliendola nell'acqua tiepida ed abbandonando lo sciolto a bassa temperatura, con che si riottenne ben cristallizzata.

È molto solubile nell'acqua, in seno alla quale però si decompone parzialmente alla temperatura della ebollizione, con separazione di ossido giallo di mercurio.

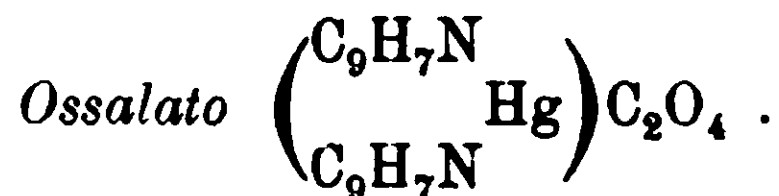
L'alcool la decompone a somiglianza dell'acetato ordinario.

Fonde a 156°.

Seccata all'aria ingiallisce. Per analizzarla la si seccò sopra la calce in atmosfera di vapore di chinolina.

I. gr. 1,3084 di sostanza fornirono gr. 0,6786 di HgS.
II. gr. 0,5417 di sostanza fornirono gr. 0,2809 di HgS.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg °/₀	44,74	44,71	44,69

$$\text{Ossalato} \left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right) C_2O_4 \,.$$

Questo sale fu preparato per doppia decomposizione tra l'acetato di mercuriochinolina e l'ossalato di potassio.

È in forma di microscopiche laminette lanceolate, trasparenti, scolorite. È insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo.

L'alcool lo decompone.

Fonde, con decomposizione a 177-178°.

Gr. 0,5436 di sostanza, stemperati nell'acqua e decomposti mediante l'idrogeno solforato, diedero gr. 0,2304 di HgS. Il liquido separato da questo solfuro fu precipitato mediante acetato di calcio. Dall' ossalato di calcio formatosi, per mezzo della calcinazione si ottennero gr. 0,0996 di carbonato di calcio, corrispondenti a gr. 0,0896 di acido ossalico.

Per la formola suesposta si calcola Hg °/₀ 36,63; si trovò 36,54.

Per la stessa formola a 100 parti di ossalato corrispondono parti 16,48 di acido ossalico. Se ne trovarono parti 16,48.

Parma. Istituto Farmaceutico della R. Università. Aprile 1895.

Azione dell'acido nitroso sopra alcune ossime della serie della canfora;

nota I di ANGELO ANGELI ed ENRICO RIMINI.

(*Giunta il 16 maggio 1895*).

L'anno scorso uno di noi [1] allo scopo di stabilire la natura che-

[1] Angeli. Questa Gazzetta XXIV, II, pag. 44 e 317.

tonica del canfenone ne aveva preparato l' ossima corrispondente. La sostanza di tal modo ottenuta presenta la maggior parte delle proprietà delle ossime e come tale è facilmente solubile negli alcali e per azione del pentacloruro di fosforo perde una molecola di acqua per dare il nitrile. Non è invece stato possibile di scindere la canfenonossima in canfenone ed idrossilammina. Per azione degli acidi diluiti la sostanza rimane inalterata oppure lentamente si trasforma nel nitrile.

Veduto l' esito negativo di queste esperienze abbiamo tentato qualche altra reazione pe raggiungere lo scopo.

Dalle interessanti ricerche di Claisen è noto, che alcuni isonitrosochetoni per azione dell'acido nitroso facilmente si trasformano nei dichetoni corrispondenti. In modo analogo si comporta anche l'acido isonitrofenilacetico

$$C_6H_5 . C(NOH) . COOH$$ [1] ;

anche da questa sostanza infatti, per tale trattamento, facilmente si arriva all'acido fenilgliossilico.

La canfenonossima si comporta in modo diverso anche rispetto all'azione dell'acido nitroso, e per mezzo di questo reattivo si trasforma in una sostanza nella molecola della quale sono contenuti due atomi di azoto.

Per preparare il nuovo composto si scioglie la canfenonossima in acido acetico glaciale, e la soluzione ottenuta viene trattata con nitrito di sodio in eccesso. Il liquido si colora tosto in giallo e con sviluppo di calore e di vapori rossi, va separandosi una sostanza che per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. Il prodotto viene purificato dall'alcool, in cui è molto solubile; fonde a 47°.

I risultati dell'analisi conducono alla formola :

$$C_{10}H_{14}N_2O_2$$

I. gr. 0,2074 di sostanza diedero gr. 0,4692 di CO_2 e gr. 0,1398 di H_2O.

[1] È da notarsi come in queste sostanze il gruppo $=C(NOH)$ sia unito ai radicali negativi $=CO$ e $-COOH$. Angeli.

. gr. 0,1444 di sostanza diedero cc. 18,3 di azoto a 18°,3 e 754 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	61,69	—	61,85
H	7,48	—	7,21
N	—	14,50	14,43

Anche l'ossima della canfora, che rassomiglia in modo straordinario alla canfenonossima, per lo stesso trattamento fornisce un composto analogo. Il prodotto che in tal modo si ottiene fonde a 43° e possiede un leggero odore caratteristico. Tanto questa sostanza, come la precedente, appena preparata, possiedono un magnifico colore violetto che però lentamente scompare.

All'analisi si ebbero i seguenti numeri :

I. gr. 0,2014 di sostanza diedero gr. 0,4524 di CO_2 e gr. 0,1538 di H_2O.

II. gr. 0,1430 di sostanza diedero cc. 17,9 di azoto a 16°,6 e 755 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	61,26	—	61,22
H	8,48	—	8,16
N	—	14,44	14,28

Le nuove sostanze, come si vede, differiscono dalle ossime da cui derivano per sostituzione di un gruppo NO al posto di un atomo d'idrogeno :

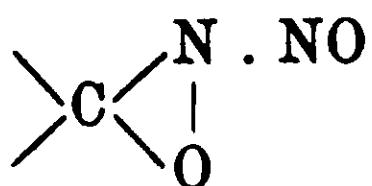
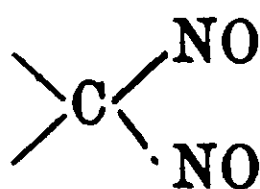
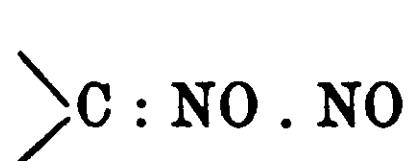
ossime	nuove sostanze
$C_{10}H_{15}NO$	$C_{10}H_{14}N_2O_2$
$C_{10}H_{17}NO$	$C_{10}H_{16}N_2O_2$

Quale sia la struttura del gruppo N_2O_2 resta ancora da stabilirsi per mezzo di ulteriori esperienze; fin d'ora però ci sembra assai probabile che questo gruppo sia unito ad uno stesso atomo di carbonio :

$$>CN_2O_2.$$

Evidentemente le possibilità in questo caso sono numerose ed i seguenti schemi ne danno un esempio :

$$>C : NO . NO \qquad >C\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO \end{matrix}$$

$$>C\begin{matrix} \diagup N . NO \\ \quad | \\ \diagdown O \end{matrix} \qquad >C : N . NO_2 \text{ etc.}$$

I nuovi composti non danno la reazione di Liebermann e non vengono intaccati a freddo, nè dagli acidi, nè dagli alcali diluiti. Nel mentre però la sostanza attaccata dal canfenone non viene sensibilmente modificata dall'acido solforico concentrato ed a freddo, il derivato della canfora viene facilmente decomposto per dare origine ad un prodotto di natura chetonica.

A tale scopo si discioglie poco per volta il composto in circa dieci volte il suo peso di acido solforico concentrato, avendo cura di raffreddare con ghiaccio. La reazione è accompagnata da forte sviluppo di perossido di azoto. Dalla soluzione in tal modo ottenuto, versata in ghiaccio, si separa un olio pesante che viene estratto con etere. La sostanza, che in tal modo si ottiene, non è di natura unica, ma per trattamento con idrossilammina, in soluzione alcoolica, facilmente fornisce un prodotto, che purificato dall'etere petrolico, fonde a 106^0 e dà all'analisi i numeri seguenti :

I. gr. 0,2218 di sostanza diedero gr. 0,5868 di CO_2 e gr. 0,2030 di H_2O.

II. gr. 0,2132 di sostanza diedero cc. 16,2 di azoto a 16^0,4 e 768 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{17}NO$
	I.	II.	
C	72,15	—	71,85
H	10,26	—	10,17
N	—	8,93	8,38

La sostanza è quindi un isomero della canforossima. Riscaldata con acido solforico diluito si scinde in idrossilammina ed in un olio di odore aggradevole, leggermente colorato in giallo, che bolle a 214-216^0.

L'analisi diede risultati che conducono alla formola :

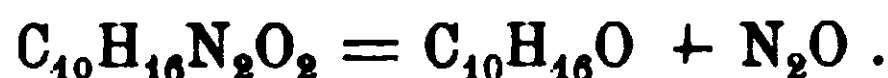
$$C_{10}H_{16}O$$

Gr. 0,1541 di sostanza diedero gr. 0,4468 di CO_2 e gr. 0,1460 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	79,07	78,94
H	10,52	10,52

Il nuovo composto è quindi un *isomero della canfora* e la sua formazione si potrà esprimere per mezzo dell'eguaglianza :

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O + N_2O .$$

La sostanza in parola possiede però caratteri essenzialmente diversi da quelli della canfora ed ha tutto il comportamento di un composto saturo. Essa scolora infatti immediatamente il permanganato di potassio ed addiziona bromo ed acido bromidrico in soluzione acetica.

Si deve quindi ammettere che nella reazione sia avvenuto un profondo mutamento nell'assetto della molecola (1).

Fra gli isomeri della nuova sostanza, preparati sinteticamente, accenneremo al diidrocarvone ed al diidroeucarvone (2); le loro proprietà sono però differenti.

Continueremo lo studio di questi interessanti composti allo scopo di chiarire la loro costituzione.

Bologna, Aprile 1895.

---

(1) A questo riguardo faremo notare che la canfora si scioglie inalterata nell'acido solforico concentrato e freddo.

(2) A. von Baeyer, Berliner Berichte.

Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente;

di E. PATERNÒ.

(*Giunta il 12 maggio 1895*).

Da alcuni anni sono stati raccolti numerosi fatti sperimentali per provare che il comportamento crioscopico anormale di molte sostanze è dovuto alla analogia della loro costituzione con quella del solvente adoperato. E veramente i lavori di Ferratini e Garelli ([1]), di Garelli ([2]) e di Garelli e Montanari ([3]) mostrano senza dubbio che questa supposizione è tutt'altro che infondata. Però a me è sembrato che nell'ultima delle citate memorie i signori Garelli e Montanari si siano lasciati spingere un po' troppo oltre nelle loro conclusioni; ed invero a pag. 235 ([4]) si esprimono così: tutti i fenoli sciolti nell'idrocarburo, dal quale derivano per introduzione di un solo ossidrile, danno depressioni anormali, ed a p. 237 insistono sulla regola che ogni corpo ciclico, che differisce dal solvente per un solo ossidrile o per un gruppo amminico deve, sciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici più piccoli dei teoretici, a questa regola trovano tuttavia una eccezione nei corpi, nei quali l' ossidrile è in posizione para (idrochinone in fenolo, acidi para ossi e para amidobenzoico in acido benzoico). Se noi diamo un rapido sguardo alle determinazioni crioscopiche fatte fino ad ora, mi sembra che prima di tutto si debbano distinguere tre categorie di anomalie. In alcuni casi come per il tiofene, pirrolo, piridina nella benzina si ha depressione molecolare inferiore alla normale, ma variando la concentrazione, l' andamento del fenomeno è lo stesso, come per le sostanze che si comportano normalmente. In altri casi, come per gli alcooli nella benzina, l'anomalia sta principalmente nell'andamento del fenomeno col variare della concentrazione; poichè le depressioni molecolari, normali o quasi per soluzioni diluite, decrescono rapidamente con il crescere della con-

([1]) Gazz. chim., XXII, II, pag. 245. Ibidem XXIII, I, pag. 442.
([2]) Gazz. chim., XXIII, II, p. 354 e XXIV, II, p. 442.
([3]) Gazz. chim, XXIV, II, p. 229.
([4]) Gazz. chim., XXIV, II.

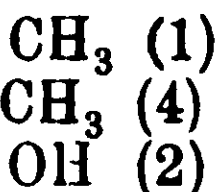
centrazione; vi sono finalmente dei casi, esempio quelli del carbazolo e dell'antracene nel fenantrene, nei quali l'aggiunta della sostanza anzichè produrre un abbassamento nel punto di congelazione del solvente lo innalza, sicchè i miscugli dei due corpi in varie proporzioni hanno sempre punti di congelamento intermedii tra quelli delle due sostanze prese isolatamente.

Ciò premesso, mi è sembrato che se per la prima e terza categoria di anomalie, possa ricercarsi la causa nella analogia di costituzione o nell'isomorfismo, ed in generale nella formazione delle cosidette soluzioni solide, lo stesso non si può dire per le anomalie della seconda categoria, quali quelle che presentano gli alcooli ed i fenoli nella benzina, e forse anche, per altre considerazioni, gli acidi.

Per fermarmi a discutere la regola annunziata da Garelli e Montanari, dirò subito che mi pare che le anomalie riscontrate nel comportamento dei fenoli in varii solventi, sieno generalmente un fenomeno dovuto alla funzione chimica, senza escludere che in alcuni casi possano essere dovute ad analogia di costituzione o ad isomorfismo col solvente; e più nettamente dirò che da un attento studio del comportamento degli alcooli e dei fenoli, mi sembra giustificato l' ammettere che esso sia collegato alla loro funzione chimica, che è forse in relazione con la complessità molecolare. La funzione alcoolica di una sostanza si manifesta subito, studiandone il comportamento crioscopico per soluzioni di concentrazione diversa nella benzina, nel paraxilene, nel bromoformio ed in altri solventi. Lo stesso avviene per i fenoli, con la differenza però che mentre per gli alcooli il comportamento anomalo si conserva anche per i termini più elevati della serie, mentre per i fenoli, il fenomeno marcato nel primo termine (fenol ordinario) si rende meno sensibile negli omologhi superiori siuo a sparire o quasi in quelli più elevati; così mentre il fenol nella benzina fornisce già in soluzioni diluite una depressione molecolare metà della normale, il paracresol dà in soluzioni diluite valori normali, ed arriva ad una depressione circa metà della normale solo in soluzione molto concentrata (18 $^0/_0$); pel timol e per il salicilato metilico anche in soluzioni molto concentrate l'allontanamento dai valori normali è relativamente piccolo. Lo stesso avviene per soluzioni in paraxilene, e le esperienze pubblicate da me e Montemartini lo scorso anno, hanno

provato che il timol, paracresol e salicilato metilico si comportano nel paraxilene in modo simile che nella benzina; da ciò, per chi bene consideri, la supposizione che le anomalie dipendano da analogia di costituzione tra solvente e sostanza sciolta, perde molto del suo valore. Inoltre mi pare che dalle stesse esperienze di Garelli e Montanari non si possano dedurre conseguenze precise e ben definite. Infatti le soluzioni di diossibenzina nel fenol danno per concentrazioni compresse tra 8 e 9 $^0/_0$ abbassamenti che conducono da un peso molecolare di 129,3 (minimo per la resorcina) ad uno di 142,0 (massimo per la pirocatechina) invece di 110; gli acidi ossibenzoici nell'acido benzoico non conducono ad alcuna regola, perchè ognuno di essi presenta una speciale anomalia senza che si abbia il fenomeno caratteristico nei composti ossidrilici, del rapido decrescimento della depressione molecolare col crescere della concentrazione; per l'acido ortossibenzoico per concentrazioni variabili da 1,12 a 6,84 l'abbassamento molecolare varia da 41,9 a 39,9, pel meta da 28,5 a 21,4, pel para da 84,6 a 78,7 per concentrazioni analoghe: la depressione normale è di 78,5.

L'assieme di questi fatti e di altri che per brevità ometto, non mi pare giustifichi la regola suenunciata di Garelli e Montanari.

A maggior conferma di questo dubbio, ho voluto fare alcune nuove esperienze. Supponendo vera la regola di Garelli e Montanari il paraxilenol $C_6H_3\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (4) \\ OH & (2) \end{matrix}$ nel quale l'ossidrile non è rispetto ai metili in posizione para, avrebbe dovuto nel paraxilene comportarsi in modo anomalo, ed allontanarsi dalla leggo di Raoult più marcatamente del fenol ordinario, mentre il fenol nella benzina dovrebbe allontanarsi più del paraxilenol.

Paraxilenol in paraxilene.

Punto di cong. del p. xilene 13^{0},445.

	Sostanza %	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. molecolare	P. M.
1	0,4757	0,19	0,399	48,68	107,7
2	1,3834	0,485	0,356	43,43	120,7
3	2,0509	0,65	0,317	38,77	135,6
4	4,1393	1,265	0,303	36,97	141,9
5	4,3313	1,285	0,296	36,11	145,2
6	5,6585	1,585	0,280	34,16	153,5
7	7,6876	2,055	0,267	32,57	161,0
8	12,2243	2,995	0,245	29,89	175,5
9	16,9112	3,82	0,225	27,45	190,7

Paraxilenol in benzina.

	Sostanza %	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. molecolare	P. M.
1	1,0626	0^{0},44	0,414	50,51	118,3
2	2,9665	1^{1},14	0,384	46,85	127,4
3	9,2615	3^{2},02	0,326	30,77	159,5

La poca solubilità del paraxilenol non permette di operare in seluzione più concentrata.

Come è noto pel fenol negli stessi due solventi si ha :

Fenol in benzina.

	Sostanza %	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. molecolare	P. M.
1	2,4465	0,71	0,290	27,26	168,9
2	3,7396	1,04	0,279	26,23	175,6
3	4,8853	1,34	0,274	25,75	178,8
4	9,8152	2,335	0,237	19,91	206,7
5	15,8717	3,405	0,214	17,97	228,9

Fenol in paraxilene.

	Sostanza %	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. molecolare	P. M.
1	1,251	0,55	0,439	41,27	97,9
2	2,765	1,115	0,403	37,88	106,7
3	4,874	1,745	0,358	33,65	120,1
4	6,813	2,26	0,332	31,21	129,4
5	9,759	2,865	0,293	27,54	146,7
6	13,117	3,44	0,262	24,63	164,1
7	19,235	4,245	0,221	20,77	196,5
8	25,094	5,03	0,200	18,80	215,0
9	34,051	5,925	0,172	16,17	250,6

Osservando questi numeri non rimane alcun dubbio, che il fenol si comporti in modo identico nella benzina e nel paraxilene, e che similmente il paraxilenol si comporta in modo identico nei due solventi, solo l' allontanamento dalla legge di Raoult pel fenol è più marcato che per il paraxilenol ma in tutti e due i solventi, in corrispondenza a quanto ho detto più sopra.

Meglio ancora si scorge il fenomeno esaminando i diagrammi, che a colpo d'occhio mostrano il parallelismo fra l'andamento del fenomeno pel fenol in soluzione nella benzina e nel paraxilene, e del paraxilenol nei medesimi due solventi, quindi la relazione di costituzione tra solvento e sostanza sciolta non esercita alcuna influenza in questi casi, che sono pure dei casi tipici.

A maggior conferma di quanto ho sopra detto, volli pure studiare il comportamento del fenolbenzilato nel difenilmetano : secondo la regola di Garelli e Montanari, il fenol avrebbe dovuto essere normale nel difenilmetano ed il fenolbenzilato anormale.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

Fenol in defenilmetano.

Difenilmetano punto di cong. 24°,58.

	Sostanza %	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. molecolare	P. M.
1	0,4666	0,29	0,621	58,37	105,6
2	1,2392	0,745	0,604	56,77	108,6
3	2,0588	1,22	0,592	55,65	110,8
4	3,7254	1,98	0,535	50,29	122,6
5	5,6715	2,72	0,474	44,55	138,3
6	8,7941	3,73	0,424	40,85	154,7
7	16,6056	6,285	0,378	36,53	173,5
8	20,0535	7,485	0,372	34,97	176,3
9	26,1504	8,195	0,313	29,42	209,5
	Fenolbenzilato in difenilmetano.				
1	1,0528	0,17	0,161	29,62	407,5
2	6,6270	0,955	0,144	26,49	455,5
3	17,1838	2,30	0,134	24,65	489,9

La nuova conferma che io mi aspettavo non risulta da queste esperienze, sia perchè il comportamento del fenol nel difenilmetano si avvicina più al normale che nella benzina e nel paraxilene, sia principalmente perchè il fenolbenzilato nel difenilmetano si comporta in modo affatto anomalo, e l'allontanamento dal caso normale è maggiore che per qualunque altro fenol in qualsiasi altro dei solventi studiati. Nemmeno questo fatto, dopo quanto ho prima esposto, è sufficiente a risolvere la questione in favore alla regola di Garelli e Montanari, e prova solamente che la parte sperimentale è ancora troppo incompleta per poter trarre delle regole di

generale applicazione. A confermare che il comportamento anomalo del fenol nella benzina non è dovuto a relazione di costituzione tra sostanza e solvente, citerò che da esperienze di Ampola e Manuelli risulta che il fenol e il timol, impiegando come solvente il bromoformio, si comportano in modo del tutto corrispondente che nella benzina, e nel paraxilene, e che invece il cloroformio si comporta normalmente.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Anomalie nella dispersione rotatoria dell'acido malico;

memoria di R. NASINI e G. GENNARI.

(*Giunta il 12 maggio 1895*).

Di sostanze otticamente attive con dispersione anomala non se ne conosceva fin qui che una sola, l'acido tartarico studiato dal Biot e dall'Arndsten principalmente. Per questo acido sciolto nell'acqua fu osservato che in soluzione all'1 $^0/_0$ il massimo della rotazione si aveva nel bleu (*e*), e successivamente nel verde bleu (F) per concentrazione del 20 $^0/_0$ e anche del 30 e del 40 $^0/_0$; nel verde chiaro (*b*) per soluzioni al 50 $^0/_0$; e qui la esperienza diretta finisce giacchè la solubilità massima dell'acido tartarico alla temperatura della osservazione giunge al 60 $^0/_0$; ma tenendo conto delle variazioni del potere rotatorio per i diversi raggi in funzione di quelle della concentrazione si potè prevedere che per una soluzione al 60 $^0/_0$ si avrebbe dovuto avere un massimo nel giallo, per una al 70 pure un massimo nel giallo e deviazione negativa pel bleu, per una all'80 il massimo nel rosso e deviazione sempre più forte a sinistra nel bleu; finalmente per una al 90 massimo sempre nel rosso e deviazione negativa nel bleu e nel verde bleu.

Insistiamo su questo punto giacchè in diverse pubblicazioni le cose sono esposte in modo come se realmente queste anomalie si fossero potute constatare, mentre per le soluzioni a concentrazione superiore al 50 $^0/_0$ sono soltanto prevedute, e senza dubbio molto razionalmente, ma non constatate; e preveduto pure sarebbe il

comportamento dell'acido libero, deviazione a destra pei raggi C, D, E : tra E*e*, *b* nessuna deviazione; deviazione a sinistra per *b*, F, *e*. Il Biot potè constatare che realmente l'acido ottenuto in lastre per fusione era levogiro e l'Arndsten che soluzioni alcooliche concentrate presentavano deviazioni a sinistra pei raggi più refrangibili. Le anomalie nella dispersione dell' acido tartarico spariscono quando si aggiunge acido borico e non si riscontrano più nei sali (Biot, Arndsten e Krecke) : secondo Krecke spariscono pure coll'aumentare della temperatura in questo senso che non si ha più il massimo di deviazione per un raggio meno refrangibile, ma si manifestano però in altro modo, giacchè per alcune soluzioni al 4 $^0/_0$ alla temperatura di 100^0 si ha presso a poco acromatismo, cioè deviazione uguale quasi per tutti i raggi ([1]).

Uno di noi sino dal 1882, in occasione di uno studio fatto col metodo di Brock sul potere dispersivo dei derivati della santonina ([2]) si era proposto di esaminare dal punto di vista della dispersione il potere rotatorio dell'acido malico e di qualche malato, presumendo che tali composti dovevano presentare delle anomalie analoghe a quelle dell' acido tartarico, ma più esattamente misurabili, stante la maggior solubilità loro. La difficoltà di applicare il metodo di Brock, di per sè assai penoso e lungo e che esige la luce solare, ad una sostanza avente sì piccolo potere rotatorio come l'acido malico, era stato sin qui un ostacolo ad intraprendere questo lavoro, mentre il procedimento così semplice e rapido recentemente proposto dal Prof. Landolt per determinare il potere rotatorio dispersivo ci spinse invece subito ad incominciarlo.

Sul potere rotatorio dell'acido malico e dei malati rispetto alla luce gialla del sodio noi possediamo un esteso ed accurato lavoro di H. Schneider ([3]). Egli trovò alla temperatura di 20^0 che il potere rotatorio dell'acido libero era destrogiro in soluzione acquosa molto concentrata, diventava nullo per una concentrazione di circa

([1]) Per ciò che riguarda la letteratura di questo argomento rimandiamo al celebre trattato del prof. Landolt " Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen " ed alla memoria di R. Nasini " Studi sul potere rotatorie dispersivo delle sostanze organiche ". (Gazzetta chimica italiana. T. XIII, pag. 120. Anno 1888).

([2]) R. Nasini. Loco citato.

([3]) Dottor G. H. Schneider " Ueber das optische Drehungsvermögen der Aepfelsaure und ihrer Salse ". Liebig's Annalen, Bd. CCVII, pag. 257. Anno 1881.

il 35 $^0/_0$ e finalmente passava alla sinistra per le soluzioni più diluite: l'equazione

$$[\alpha]_D = 5,891 - 0,08959 \text{ ecc.}$$

rappresenta con sufficiente esattezza le variazioni; comportamento analogo hanno pure alcuni malati e principalmente quello neutro di sodio pel quale si ha: $[\alpha]_D = +4,72$ per $p = 65,525$ e $[\alpha]_D = 8,39$ per $p = 5,267$. Questo è il lavoro più completo sull' argomento, ma antecedentemente l' acido malico era stato esaminato dal Pasteur [1] e anche dal Bremer, il quale è a credersi lo studiasse poi anche in diversi solventi e tra questi nell'acetone per il quale avrebbe trovato che il potere rotatorio è abbastanza indipendente dalla concentrazione ed è precisamente $[\alpha]_D = 5,7$ [2]. Anche l'Arndsten aveva esaminato l'acido malico e si deve anzi a lui la scoperta che esso in soluzione concentrata è destrogiro; inoltre studiò il potere rotatorio dispersivo di una soluzione destrogira e trovò gli angoli seguenti per un tubo lungo 250 mm.:

e		D		F
+0,35	+0,7)		+1,54	+1,62

ossia una dispersione normale quanto al segno, ma assai elevata in confronto a quella dello zucchero [3] Th. Thomsen studiò poi le variazioni colla temperatura e trovò che l'innalzamento di questa agisce nello stesso che l'aumento della diluizione cioè fa crescere il potere rotatorio verso sinistra, o il che è lo stesso lo fa diminuire verso destra, cosicchè per soluzioni di una certa concentrazione solo col variare della temperatura si possono avere deviazioni a destra o a sinistra [4].

(1) Annales de Chimie et de Physique [3], XXXI, pag. 81. Anno 1851.

(2) Troviamo questo dato nel Lehrbuch der organischen Chemie di V. Meyer e P. Jacobsen e crediamo sia tratto da una memoria del Bremer che non abbiamo potuto procurarci (Bec. tras. chim. des Pays Bas III, 162, anno 1884) e che si occupa appunto della dipendenza del potere rotatorio specifico delle sostanze organiche dal solvente ed in cui parla dell'acido malico. Nell'Jahresbericht (1884, pag. 301) non c'è che un sunto incompletissimo. Il Bremer si era occupato dell' acido malico sino dal 1875 e si deve ansi a lui la scoperta di quello destrogiro in soluzione diluita (Beri. Ber. VIII, pag. 1594. Anno 1875).

(3) Annales de Chimie et de Physique [8], LVI, pag. 417. Anno 1858.

(4) Th. Thomsen " Das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze bei verschiedenen Temperaturen ". Beri. Ber. XV, pag. 441. Anno 1882.

Date le analogie di costituzione dell'acido malico coll'acido tartarico le variazioni del potere rotatorio rispetto alla luce gialla che presentano le sue soluzioni col variare della concentrazione e della temperatura e nel tempo stesso la sua grande solubilità nell' acqua, era facile prevedere che esso ci avrebbe offerto le più grandi anomalie nella dispersione rotatoria. Ed infatti come vedremo, le nostre previsioni si sono completamente verificate.

Il metodo recentemente proposto dal Prof. Landolt per determinare il potere rotatorio dispersivo rende assai facile queste misure [1]. Esso consiste nell'adoperare una lampada comune che dia luce assai intensa, preferibilmente una lampada a gas Auer, e di interporre sul cammino dei raggi luminosi, cioè tra lampada e il polarizzatore, delle soluzioni o per dir meglio dei sistemi di soluzioni tali da non lasciar passare che una luce monocromatica. I filtraraggi (Strahlenfilter), come furono chiamati dal Prof. Landolt, sono dei piccoli recipienti non molto dissimili da quelli che servono per esaminare le soluzioni colorate allo spettroscopio: si possono costruire facilmente da sè con un tubo di vetro che si taglia della lunghezza voluta e si chiude alle due estremità con lamine di vetro che si fanno aderire con un mastice: si ha così un recipiente cilindrico ed un foro praticato nel tubo e che si può chiudere con tappo smerigliato, permette di introdurci il liquido [2]. Dopo molti tentativi il Prof. Landolt riconobbe che i sistemi di soluzioni che meglio davano luce monocromatica erano quelli di cui vengono riportati i dati relativi nell'annessa tabella, dove è anche la lunghezza o spessore degli strati liquidi e la lunghezza d' onda a cui corrisponde il raggio che passa attraverso il filtro.

(1) H. Landolt, " Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hülfe von Strahlenfiltern ". Berl. Ber. XXVII, pag. 2872. Anno 1894.

(2) I filtraraggi si possono avere già montati nella loro guarnitura metallica dalla casa Schmidt e Haensch di Berlino.

Colore	Spessore dello strato in mm.	Soluzioni acquose di :	Grammi di sostanza in 100 cc. di soluzione	Deviazione per 1 mm. di quarzo	Lunghezza d'onda in $\mu\mu$
Rosso	20	Krystallviolet 5BO [1]	0,005	16°,78	665,9
(roth)	20	Cromato potassico	10		
	20	Solfato di nichel $NiSO_4 + 7aq.$	30		
Giallo	15	Cromato potassico	10	21°.49	591,9
(gelb)	15	Permangato potas.	0,025		
Verde	20	Cloruro ramico $CuCl_2 + 2aq.$	60	26°,85	533,0
(grün)	20	Cromato potassico	10		
Bleu chiaro	20	Doppelgrün SF	0,02	32°,39	488,5
(hellblau)	20	Solfato di rame $CuSO_4 + 5aq.$	15		
Bleu scuro	20	Krystallviolet BO	0,005	39°,05	448,2
(dunkelblau)	20	Solfato di rame $CuSO_4 + 5aq.$	15		

Per il metodo di filtraraggi è necessario impiegare o un apparecchio di Mitscherlich oppure uno di Jelett, di Cornu o di Lippich; quello di Laurent non potrebbe adoperarsi perchè lo spessore della lamina di quarzo è in relazione colla lunghezza d'onda della riga D.

Nelle nostre esperienze ci servimmo di un apparecchio Landolt-Lippich della casa Schmidt e Haensch di Berlino, col quale si possono fare letture coll' approssimazione di 0°,01 e che permette di

[1] Il Krystallviol 5BO è il cloridrato della esametilpararosanilina; il Doppelgrün SF è la combinazione del cloridrato di clorometilesametilpararosanilina col cloruro di zinco. Queste sostanze coloranti si possono avere dalla Acticugesellschaft für Anilinfabrication in Berlino. A noi furono gentilmente inviate dal Prof. Landolt a cui porgiamo i più vivi ringraziamenti.

impiegare tubi della lunghezza di 400 mm. : la sorgente luminosa era una lampada Auer; per la luce gialla non adoperammo il filtraraggio corrispondente, ma invece ricorremmo a quella del sodio, giacchè trattandosi di sostanza pochissimo attiva avevamo col filtraraggio troppo assorbimento di luce e quindi minore esattezza. L'acido malico ce lo procurammo dalla casa Merck di Darmstadt e lo purificammo coi metodi ordinari : il contenuto delle soluzioni fu verificato sempre direttamente per titolazione : studiammo oltre che le soluzioni acquose anche quelle in alcuni solventi organici ed inoltre l'azione dell'acido borico sopra soluzioni acquose, facemmo anche alcune esperienze sulle soluzioni di malato sodico. Il peso specifico delle soluzioni è riferito all'acqua a 4^0 e le pesate sono ridotte al vuoto.

Nelle seguenti tabelle che non hanno bisogno di illustrazione sono raccolti i resultati delle nostre esperienze; nella tabella VI si trovano i coefficienti di dispersione, ossia i rapporti delle rotazioni per i diversi raggi rispetto a quella pel raggio rosso presa come unità, naturalmente questi coefficienti non sono stati calcolati che per le soluzioni che deviavano nello stesso senso per tutti i colori.

Potere rotatorio specifico delle soluzioni acquose di acido malico a 20^0 per i diversi raggi.

p. % di acido in grammi	d_4^{20}	C=*pd*	$[\alpha]_{rt}$ rosso	$[\alpha]_D$ giallo	$[\alpha]_{gr}$ verde	$[\alpha]_{hb}$ bleu chiaro	$[\alpha]_{db}$ bleu scuro
4,6057	1,01560	4,6775	—1,87	—1,17	—2,56	—2,45	—2,51
8,2292	1,03039	8,4792	—1,09	—1,09	—1,08	—1,09	—1,08
16,2430	1,06347	17,2739	—1,28	—1,46	—1,30	—0,91	—0,36
16,8373	1,06629	17,9534	—1,07	—1,28	—1,05	—0,62	0
20,7348	1,08268	22,4643	—0,84	—1,00	—0,73	—0,40	+0,41
25,6650	1,10335	28,3174	—0,94	—0,81	—0,69	—0,39	+0,14
27,3970	1,11269	30,4843	—0,95	—0,80	—0,68	—0,40	0
28,7231	1,11926	32,1485	—0,79	—0,67	—0,46	—0,22	+0,29
30,0195	1,12394	33,7890	—0,51	—0,42	—0,05	+0,29	+0,72
33,2400	1,13949	37,8866	—0,41	—0,31	+0,07	+0,46	+0,86
84,2667	1,14232	39,1428	—0,18	+0,07	+0,51	+1,64	+2,20
41,5700	1,17959	49,0355	+0,18	+0,48	+1,04	+1,52	+2,86
42,800	1,18608	50,7640	+0,19	+0,55	+1,18	+2,08	+8,29
59,0184	1,27230	75,0890	+1,35	+2,08	+8,05	+4,21	+5,68
72,790	1,84543	97,9838	+1,80	+2,86	+8,90	+5,20	+6,39

I numeri da noi trovati per $[\alpha]_D$ si accordano abbastanza bene con quelli dello Schneider eccetto che per la soluzione la più diluita.

Variazioni colla temperatura
nel potere rotatorio specifico dell'acido malico in soluzione acquosa.

t	p. % di acido in grammi	d_4^{20}	C=*pd*	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
7°	33,2400	1,14628	38,1023	+0,44	+0,78	+1,48	+1,97	+2,63
20°	„	1,18949	37 8866	—0,41	—0,31	—0,07	+0,46	+0,86
41°,5	„	1,12720	37,4680	—5,96	—6,93	—7,57	—6,24	—5,84

Azione dell'acido borico sulle soluzioni acquose di acido malico.

p. % di acido in grammi	d_4^{20}	C=*pd*	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$	Quantità d. acido borico aggiunta in 100 cc. in soluzione
30,7870	1,18054	34,788	—0,70	—0,69	—0,58	+0,06	+0,85	Senza acido borico
„	„	„	—0,78	—0,74	—0,65	+0,26	+0,71	gr. 0,2
„	„	„	—1,33	—1,50	—1,47	—1,39	—0,74	gr. 0,4
„	„	„	—1,65	—1,87	—2,08	—1,94	—1,37	gr. 1,6

Potere rotatorio specifico
delle soluzioni di acido malico in vari solventi.

Alcool metilico								
p. % di acido in grammi	d_4^{20}	C=*pd*	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
15,830	0,89415	14,154	—7,17	—8,76	—10,88	—11,33	—11,72
25,000	0,94520	23,631	—5,39	—6,98	— 8,14	— 8,88	—
52,420	1,08603	56,9296	—0,85	—0,65	— 0,30	+ 0,33	+ 1,70

			Alcool etilico				
21,400	0,89188	19,086	—5,78	—7,09	—9,01	—9,71	—10,32
			Alcool propilico				
21,145	0,90122	19,056	—3,30	—3,62	—3,92	—3,88	— 3,07
			Acetone				
22,00	0,90718	20.773	—4,93	—6,01	—7,10	—7,53	— 8,90

Potere rotatorio specifico
delle soluzioni acquose di malato sodico a 20°.

p. % sale in grammi	d_4^{20}	C=*pd*	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
5,472	1,03612	5,669	—6,87	—8,28	—10,49	—10,75	—11,81
14,541	1,10012	16,000	—6,21	—7,34	— 9,02	— 9,65	—10,37
29,170	1,21104	35,326	—4,14	—4,95	— 6,00	— 6,24	— 6,66
36,500	1,30994	47,802	—1,91	—2,16	— 2,16	— 1,71	— 1,25
46,086	1,36167	62,753	—0,39	—0,21	+ 0,81	+ 1,03	— 2,27

Coefficienti di dispersione.

p.	Segni dei rispettivi $[\alpha]$	$\frac{[\alpha]_{rt}}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_{hb}}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{rt}}$
		Soluzioni acquose				
4,6057	—	1	0,62	1,36	1,31	1,34
8,4229	—	1	1	1	1	1
16,2430	—	1	1,14	1,01	0,71	0,20
41,570	+	1	3,69	8,00	11,69	18,15
42,800	+	1	2,89	6,21	10,94	17,31
59,0184	+	1	1,54	2,25	3,11	4,17
72,790	+	1	1,59	2,16	2,88	3,55

		Soluzioni in alcool metilico				
15,830	—	1	1,22	1,51	1,58	1,68
25,000	—	1	1,29	1,50	1,64	—
		Soluzione in alcool etilico				
21,400	—	1	1,23	1,57	1,69	1,80
		Soluzione in alcool propilico				
21,145	—	1	1,09	1,19	1,17	0,90
		Soluzione in acetone				
22,00	—	1	1,22	1,44	1,53	1,80
		Soluzioni di malato sodico				
5,472	—	1	1,20	1,52	1,58	1,71
14,541	—	1	1,18	1,45	1,55	1,67
29,170	—	1	1,19	1,44	1,50	1,60
36,500	—	1	1,13	1,13	0,89	0,65

È diremo quasi impossibile di immaginare una sostanza che offra maggiori anomalie nella dispersione dell'acido malico : in soluzione acquosa noi abbiamo tutti i casi possibili : potere rotatorio a destra per alcuni raggi, a sinistra per altri, per le soluzioni che deviano nello stesso senso per tutti i colori, e precisamente verso sinistra, notiamo un massimo di deviazione nel bleu scuro per una concentrazione del 4,6057 $^0/_0$, mentre per quella successiva all'8,2292 $^0/_0$ si ha deviazione uguale per tutti i raggi, ossia acromatismo completo; per altre concentrazioni massimo nel giallo o nel rosso; nè meno anomale sono le soluzioni destrogire per cui si hanno dei coefficienti di dispersione estremamente elevati, e solo le più concentrate mostrano un comportamento normale, almeno nel senso, sebbene lontanissimo ancora da quello dello zucchero

e del quarzo per le quali sostanze i coefficienti di dispersione sono:

1; 1,27; 1,60; 1,93; 2,32.

La temperatura influisce moltissimo sul potere rotatorio dell'acido malico e sulla sua dispersione, nel senso che fa diminuire il potere rotatorio verso destra ed aumentare quello verso sinistra: agisce quindi come la diluizione ma in un modo assai più energico. Una soluzione che deviava a destra per tutti i raggi alla temperatura di 7° mostrando una dispersione enormemente elevata, deviava parte a destra e parte a sinistra a 20° e completamente a sinistra e assai fortemente e con un massimo nel verde a 41°,5. Ma coll'aumentare della temperatura non spariscono affatto le anomalie nel potere dispersivo.

L'acido borico fa pure aumentare il potere rotatorio verso sinistra, cosicchè colla sua aggiunta si possono fare diventare levogire le soluzioni destrogire, ma non fa sparire le anomalie nella dispersione, mentre secondo le esperienze del Biot quelle dell'acido tartarico non si manifestano più in presenza di quell'acido.

E nemmeno spariscono le anomalie pel fatto solo che dall'acido malico si passi ad un malato, come viene mostrato dalle esperienze sul malato sodico riportate nella tabella V; invece secondo le esperienze del Kruche i tartrati hanno dispersione rotatoria normale ad una esperienza recente di E. Rimbach (1) sul tartrato di rubidio prova infatti che questo sale, anche in soluzioni concentrate, è normale. Anche per il malato sodico le anomalie vanno facendosi meno forti coll'aumentare della diluizione e per le soluzioni diluite, per le quali si può dire che il potere rotatorio specifico non varia più, i coefficienti di dispersione si mantengono pure costanti e non offrono anomalie: essi sono assai piccoli e si avvicinano a quelli dell'acido sciolto nei solventi organici.

Si poteva ritenere con una certa probabilità che nei solventi organici specialmente in quelli che per il loro comportamento più si discostano dall'acqua, l'acido malico avrebbe avuto potere rotatorio a destra e avrebbe presentato maggiori regolarità nella di-

(1) E. Rimbach, " Dissociation und optische Drehungaktiver Salzlösungen ". Zeitschr. für physikalische Chemie Bd. XVI, pag. 671. Anno 1895.

spersione. Il van't Hoff stabilisce come legge (2ª legge) per i semielettroliti, quale sarebbe l'acido malico, sciolti in solventi diversi dall'acqua ([1]) :

" I cambiamenti della rotazione colla concentrazione vanno nello " stesso senso di quelli operati dal solvente, cioè le deviazioni negli " altri solventi dànno valori che si avvicinano a quelli delle solu" zioni acquose più concentrate ".

Invece si hanno dei resultati che erano assai poco prevedibili: nell'alcool metilico si ha forte deviazione a sinistra per tutti i raggi e tanto più piccola quanto più concentrata è la soluzione, cosicchè è molto probabile che per soluzioni più concentrate il potere rotatorio passerebbe a destra come nell'acqua, anche per il rosso, come è già passato a destra per il bleu chiaro e il bleu scuro per la concentrazione del 52,420 $^0/_0$: anche per l'alcool etilico si ha forte deviazione a sinistra e deviazione a sinistra ma assai più piccola specialmente per la parte refrangibile dello spettro, per l'alcool propilico, mentre che per l'acetone si ha un comportamento simile a quello che si osserva nell'alcool etilico : i coefficienti di dispersione per tutte queste soluzioni levogire sono lontani dai normali, giacchè sono presso a poco uguali per tutti i raggi, e ciò con maggior evidenza si mostra per la soluzione propilica. Ora se l'alcool metilico e l'etilico (e forse anche l'acetone) possono avere una certa facilità di dare combinazioni simili agli idrati, per l'alcool propilico questa analogia non esiste affatto e quindi non si potrebbe ritenere a meno che non si invocasse una speciale azione del solvente che l'acido malico libero e allo stato di molecola isolata deve essere una sostanza destrogira come le esperienze in soluzione acquosa avrebbero fatto prevedere. Lo Schneider dalle sue esperienze aveva calcolato $[\alpha]_D = + 5,891$ per l'acido anidro.

Noi non abbiamo nemmeno tentato di esprimere con equazioni o curve le variazioni del potere rotatorio in funzione della lunghezza d'onda dei vari raggi.

È noto che la formola Cauchy-Bolzmann

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \ldots\ldots$$

([1]) " Die Lagerung der Atome im Raume ". 2ª Auflage, pag. 106.

serve assai bene per rappresentare il fenomeno quando si tratti di dispersione normale ancorchè elevata, e anche di dispersione anomala nel senso che si abbia il massimo per un determinato raggio: ciò mostrò uno di noi per l'acido tartarico [1] : pel solito sono sufficienti due termini dello sviluppo, ma qualche volta ne occorrono tre. Le ragioni per cui non abbiamo fatto questi calcoli sono diverse : la prima che i valori assoluti delle rotazioni ed anche del potere rotatorio specifico sono assai piccoli e quindi, tenuto conto delle forti anomalie, per avere concordanza sufficiente tra l'esperienza e il calcolo avremmo dovuto ricorrere a uno sviluppo con tre termini ed in tal caso, essendo soltanto cinque le esperienze per ogni soluzione, il calcolo stesso veniva ad essere un po' illusorio; l'altra poi che per molte soluzioni per quelle per esempio che presentano acromatismo totale o anche parziale per più di due colori la formola Cauchy-Boltzmann con due termini si può prevedere a priori che non darà resultati soddisfacenti, che sarà anzi addirittura inapplicabile. Più avanti verrà discusso se la formula del Boltzmann può in generale rappresentare anche il fenomeno della dispersione rotatoria anormale.

Venendo ora a discutere da quale causa possano dipendere così profonde anomalie nella dispersione dell'acido malico e dei malati noi crediamo che non si possa fare altro che ricorrere a quella ipotesi che fu già invocata dal Biot per la dispersione anomala dell'acido tartarico. L'ipotesi è questa, che nelle diverse soluzioni ci sieno almeno due. forse anche più sostanze attive, alcune destrogire e altre levogire e aventi dispersione non perfettamente uguale : la quantità di queste sostanze varierebbe continuamente col variare della concentrazione. Tale supposizione è sufficiente a spiegare tutti i fatti osservati, anche l'acromatismo completo, che dal Biot non era stato previsto ed anche era stato dichiarato impossibile : il Biot non ammise come possibile che la deviazione uguale per due colori e dimostrò che acromatismo totale non si poteva avere che alla condizione che diventasse nulla la rotazione. Ora è facile mostrare che data la nostra ipotesi si può avere deviazione uguale per tutti i raggi : supponiamo che in soluzione ci sia una sostanza che devii $+10$ pel rosso ed abbia i seguenti coef-

(1) R. Nasini. Loco citato.

ficienti di dispersione 1; 1,5; 2; 3; 4 ed un'altra che devii —9 pel rosso ed abbia i coefficienti 1; 1,55; 2,11; 3,22; 4,33, allora, se le due sostanze non agiscono otticamente una sull'altra, avremo come rotazione resultante.

rosso	giallo	verde	bleu chiaro	bleu scuro
+10	+15	+20	+30	+40
— 9	—14	—19	—29	—39
+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1

ossia acromatismo completo. Se poi le due sostanze avessero la stessa dispersione normale naturalmente si avrebbe una soluzione che ha pure la uguale dispersione e dispersione normale: se chiamiamo +A la deviazione nel rosso e 1, *a, b, c, d* i coefficienti di dispersione della prima sostanza e —B il valore corrispondente della seconda avremmo :

rosso	giallo	verde	bleu chiaro	bleu scuro
+A	*a*A	*b*A	*c*A	*d*A
—B	—*a*B	—*b*B	—*c*B	—*d*B
A—B	*a*(A—B)	*b*(A—B)	*c*(A—B)	*d*(A—B)

Se poi la dispersione non è la stessa, oltre il caso considerato sopra dell'acromatismo, potremo avere tutte le anomalie possibili e immaginabili : per es. supponiamo al solito una sostanza che abbia la deviazione +10 pel rosso e i coefficienti 1; 1,5; 2; 3; 4 e un'altra colla deviazione —9 pel rosso e i coefficienti 1; 1,67; 2,3; 3,5; 4,7 allora come deviazione resultante avremo :

rosso	giallo	verde	bleu chiaro	bleu scuro
+10	+15	+20	+30	+40
— 9	—15	—20,7	—31,5	—42,3
+ 1	0	— 0,7	— 1,5	— 2,3

ossia anomalia completa, massimo positivo nel rosso, deviazione nulla pel giallo e massimo negativo nel bleu scuro. Non è, crediamo, necessario di moltiplicare gli esempi numerici per dimostrare che

solo che si facciano variare un po' le rotazioni iniziali e i coefficienti di dispersione si possono avere tutte le irregolarità nell'andamento delle deviazioni e quindi nei valori delle rotazioni specifiche. Aggiungiamo di più che trattandosi di numeri assai piccoli non è necessario che sieno molto grandi le differenze nella dispersione. In conclusione noi riteniamo indubitato che l'ipotesi della presenza in soluzione di sostanze attive, positive e negative e con dispersione un po' differente, la cui quantità e la cui dispersione varia col variare della concentrazione, del solvente e della temperatura è di per sè sufficiente a spiegarci tutte le anomalie studiate in questa Memoria.

Qui si presenta la questione se proprio è necessario per spiegare la rotazione dispersiva anomala di ammettere almeno due sostanze attive in soluzione. È un soggetto assai difficile così piccolo essendo il materiale esperimentale e così poco sicure le teorie. Questo però si può dire che secondo le ricerche del Boltzmann [1] le sostanze attive obbediscono ad una legge espressa dalla seguente equazione:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \ldots .$$

dove i termini A, B.... possono essere positivi o negativi: perciò, fermandoci ad una espressione con due costanti, se ambedue i termini sono positivi o negativi avremo per α dei numeri successivamente crescenti in valore assoluto col diminuire della lunghezza d'onda; ma se un termine è positivo e l'altro negativo allora potremmo esprimere diverse specie di anomalie, così valori da principio positivi o negativi per α che vanno successivamente diminuendo sino a divenir zero e poi cambiato il segno tornano di nuovo a crescere, così la rotazione uguale per due colori ed altre ancora. Che se poi ricorressimo ad una formola con tre o più costanti allora qualunque stranezza potrebbe essere rappresentata. È facile rendersi ragione di ciò pensando che se noi considerassimo delle esperienze fatte con una soluzione attiva rispetto a cinque raggi diversi una espressione con cinque costanti ci renderebbe

[1] L. Boltzmann, " Ueber den Zusammenhang zwischen der Drehung der Polarssalconsebene und der Wellenlänge der verschiedenen farbeu ". Pogg. Ann. Jubelband 1894.

ragione di qualunque stranezza. Il che vorrebbe dire in definitiva, in primo luogo che a priori non si può escludere che la formola Cauchy-Boltzmann non possa rappresentare con sufficiente esattezza anche il fenomeno della dispersione anomala, bene inteso che il suo valore teorico diminuirà quanto più grande è il numero dei termini che si è costretti ad impiegare; in secondo luogo poi che se altre considerazioni non ci guidassero si potrebbe anche ammettere che una sostanza attiva unica potesse avere rotazione anormale. Ma il fatto che sino ad ora la dispersione rotatoria anomala non si è constatata che per le soluzioni e mai per quanto sappiamo per un liquido o per un gas; e quando anche la si constatasse bisognerebbe dimostrare che tutte le molecole del liquido o del gas sono uguali per ciò che riguarda la loro azione ottica. L'ipotesi di più sostanze attive disciolte è certo la più ragionevole anche perchè artificialmente con opportune mescolanze la maggior parte delle anomalie si sono potute riprodurre. Aggiungasi di più che anche per spiegare la dispersione anomala nella rifrazione si ammette ebe sia necessaria la presenza di due mezzi, uno dei quali assorbente ([1]) : ora nel potere rotatorio essendo nulla dal punto di vista della deviazione l'azione del solvente, per analogia dobbiamo supporre presente un'altra sostanza attiva di segno contrario. Non è però da nascondersi che ove si ammettesse l'impossibilità di qualsiasi anomalia nel potere rotatorio per una sostanza unica bisognerebbe anche concludere che quei liquidi attivi pei quali si ha cambiamento di segno nel potere rotatorio per la riga D col variar della temperatura sono costituiti da molecole devianti parte a sinistra e parte a destra giacchè è quasi certo che hanno dispersione anomala : infatti se pel raggio giallo a una certa temperatura la rotazione è zero si può con una certa sicurezza prevedere che pel rosso a quella temperatura si avrà una deviazione di segno contrario a quella pel bleu. Sono tutte questioni assai importanti e ci proponiamo di portare dei contributi esperimentali.

([1]) Il Wüllner nel suo trattato così si esprime a proposito delle soluzioni che presentano dispersione anomala (noi potere rifrangente) " Die untersuchten Lösungen sind Reinesfalls optische einfocbe Medien, sie besteben viel mehr aus dem durchsichtigen Lösungs mittel und der die Absorption nnd damit die anomale Dispersion bedingenden gelösten Substanz „. Wüllner, Lebrbnch II, pag. 170, 4ª Ed. — Anche il vapore di Jodio ha dispersione anomala e si dovrebbe supporre che constasse di molecole non omogenee per ciò che riguarda il loro potere assorbento.

La difficoltà comincia quando si vuole precisare qualche cosa sulla natura di queste sostanze attive di cui dobbiamo supporre la esistenza in soluzione, giacchè bisogna dirlo sin d'ora, non è stato fin qui possibile di isolarne, di identificarne nessuna. Non crediamo possa trattarsi di due acidi, di due sali differenti: esiste è vero l'acido malico del Bremer il quale ha proprietà ottiche in senso opposto a quello dell'acido naturale; ma oltre che la sua presenza nell'acido ordinario è del tutto improbabile, è quasi certo poi che nel modo stesso che i due acidi tartarici, levogiro e destrogiro hanno la stessa dispersione così pure la stessa dispersione l'abbiano i due acidi malici. La dissociazione elettrolitica che a prima vista sembrerebbe doverci dare la spiegazione la più plausibile, in quanto ci fa supporre la presenza del jone attivo e dell'acido o del sale non dissociato, invece in questo caso non è di molto aiuto: per essa si complicherà forse il fenomeno, ma certo non basta a spiegarlo. Ed infatti in primo luogo l'acido malico è pochissimo dissociato: nelle soluzioni più concentrate per le quali pure sono grandissime le anomalie, di joni liberi ce ne debbono essere ben pochi, se si pensa che in una soluzione acquosa al 0,4 $^0/_0$ circa è dissociato soltanto del 10 $^0/_0$: ciò vorrebbe dire che le soluzioni per le quali si potrebbe invocare la dissociazione elettrolitica sono così diluite da non potersi esaminare al polarimetro. Inoltre tenendo conto del segno della deviazione nelle diverse soluzioni e del potere rotatorio dei sali si dovrebbe concludere che il jone dell'acido malico dovrebbe essere positivo; orà ciò è in completo disaccordo col comportamento dell'acido nei solventi organici, nei quali e specialmente nell'alcool propilico non si può ammettere dissociazione elettrolitica e malgrado questo si mantiene in essi un forte potere rotatorio a sinistra. E nemmeno è a supporsi che il jone libero levogiro possa avere un grandissimo potere rotatorio, cosicchè anche un pochissimo numero di joni liberi fosse sufficiente a produrre le anomalie, giacche lo Schneider calcolò per i malati i valori limiti per una diluizione infinitamente grande e trovò numeri poco elevati. Con ciò non intendiamo di attaccare in nessun modo la teoria che anzi come vedremo a suo tempo crediamo che in altro modo possa invocarsi, soltanto ci sembra che le soluzioni da noi studiate di acido malico sieno fuori del suo dominio. Quanto alle soluzioni di malato sodico si è osservato che le anomalie sono minori: ed

anzi per soluzioni molto diluite in cui la dissociazione elettrolitica del sale è assai avanzata, esse spariscono completamente.

Si potrebbe supporre che le irregolarità dipendessero dalla presenza simultanea di diversi polimeri dell'acido malico, la cui quantità varierebbe col variare della temperatura, del solvente e della concentrazione. Anche questa ipotesi non è però molto probabile e ce ne siamo assicurati mediante esperienze crioscopiche. In soluzioni acquose anche diluite, e ciò risulta dalle esperienze del Raoult, l' acido malico dà un abbassamento normale del punto di congelazione; la piccolissima dissociazione elettrolitica non ha influenza : ma anche in soluzioni assai concentrate per le quali si hanno già forti anomalie ottiche, il comportamento crioscopico è tale da escludere qualunque polimerizzazione : infatti noi abbiamo trovato :

Concentrazione	Abbass. term.	coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare
8,9668	1^0,32	0,1471	19,7
24,510	3^0,48	0,1419	19,02

Anche in relazione all'ipotesi della formazione dei polimeri e per ricercare se la temperatura modificasse in modo permanente il potere rotatorio dell'acido malico in soluzione, se in altri termini era necessario un certo tempo perchè la soluzione riportata alla temperatura primitiva riacquistasse il suo potere rotatorio, noi studiammo una soluzione avente la concentrazione (*c*) di 28,3174 che già avevamo esaminato : una porzione la tenemmo raffreddata a 0^0 per 3 ore, un'altra la scaldammo pure per tre ore a 80^0 : quindi le esaminammo alla temperatura di 20^0 e trovammo :

	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
I.	—0,94	—0,81	—0,69	—0,39	+0,15
II.	—0,85	—0,83	—0,74	—0,45	+0,14

Questi numeri dimostrano che non è il caso di un' azione residuale del calore e che, con tutta probabilità, ad ogni temperatura corrisponde un dato equilibrio che stabilisce colla più grande rapidità.

L'ipotesi che le anomalie dipendano da complessi molecolari di

acido malico o di malati, la quale sotto certi punti di vista ce le spiegherebbe assai bene speoialmente se si tien conto delle soluzioni nei solventi organici, non potrebbe reggersi che ad una condizione, quella di supporre che in alcuni casi i metodi attuali per determinare il peso molecolare non sieno sufficienti per svelare alcune particolari aggregazioni di molecole. Tale supposizione non è nuova e G. Krüss ed E. Thiele ([1]) in un recente lavoro, basandosi sulle esperienze proprie e su quelle dell'Anschütz, del Behrend, del Paternò e del Nasini, la sostengono recisamente. Certo molti fatti con essa si spiegherebbero, ma una prova diretta della sua possibilità non l'abbiamo ancora, giacchè quelle fondate sulla colorazione delle soluzioni ci sembrano dal punto di vista sperimentale assai fallaci. Nel caso nostro bisognerebbe supporre che il sistema disciolto constasse di molecole libere levogire (o anche di aggregati levogiri) e di aggregati molecolari destrogiri che variano di potere rotatorio e di dispersione col variare della natura del solvente, della concentrazione, della temperatura. È inutile il dire che ora non si potessero più prendere come base dei ragionamenti le determinazioni fondate sulla teoria delle soluzioni, questa ipotesi nel caso attuale si sottrarrebbe ad una verifica diretta. Le nostre conclusioni sarebbero contrarie a quelle che L. Bell trasse da un suo studio, non sperimentale, sulle proprietà ottiche degli acidi malieo e tartarico ([2]): secondo il Bell delle quattro ipotesi 1° cambiamento di configurazione nella molecola; 2° formazione di un idrato o altro composto chimico; 3° ricostruzione della forma cristallina; 4° formazione di un polimero avente potere rotatorio contrario a quello delle molecole non modificate; soltanto l' ultimo è accettabile.

E per le stesse ragioni crediamo anche non potersi accettare, almeno nel caso nostro e in quello dell'acido tartarico, un'altra ipotesi non nuova veramente, ma nuovamente sostenuta dal Wyrouboff, cioè che il potere rotatorio in soluzione dipenda non solo dalla natura della molecola, ma anche da aggregazioni cristalline, co-

([1]) G. Krüss und E. Thiele, " Ueber den Lösnngszustand des Jod und die wahrscheinliehe Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösongen ". Zeitsch. für anorganisehe Chemie. Bd. VII, pag. 52. Anno 1894.

([2]) L. Bell, " Propriétés optiques des acides maliqne et tartrique ". Moniteur scientifique. Anno 1886, pag. 1148.

sicchè *le soluzioni e anche i vapori conterrebbero non delle molecole chimiche, ma delle particelle infinitamente più complesse aventi una simmetria propria e delle proprietà fisiche che dipendono dalla simmetria* (¹). L'esistenza di simili complessi molecolari cristallini, che potrebbero sotto certe condizioni spiegare le anomalie, ci sembra inammissibile giacchè non c'è in nessun modo svelata dalle determinazioni crioscopiche, senza contare poi che l'acido malico non ha nessuna tendenza a cristallizzare anche nelle condizioni più favorevoli.

L'ipotesi della formazione di idrato a cui spesso si ricorre per spiegare ogni specie di anomalie nel potere rotatorio non ci sembra neppure essa molto probabile in sè ove si voglia tener conto di ciò che si conosce esperimentalmente. In primo luogo, come già fece rilevare il Bell, sciogliendo tanto l'acido tartarico quanto l'acido malico nell'acqua, i cambiamenti termici non ci indicano in nessun modo la formazione di idrati: aggiungasi poi che bisognerebbe ammettere, per spiegare le molteplici variazioni, un numero straordinario di idrati e ciò, per quello che sappiamo degli idrati veri e propri, non è probabile. E questa ipotesi non sarebbe poi, secondo il Bell, nemmeno sufficiente per l'acido tartarico, giacchè il Biot constatò per l'acido fuso col variare della temperatura le stesse variazioni nel potere rotatorio che già aveva riscontrato nelle soluzioni più concentrate. Le determinazioni crioscopiche sono pure contrarie alla teoria degli idrati, giacchè se essi si formassero il coefficiente di abbassamento dovrebbe variare e precisamente diminuire coll'aumentare della concentrazione ed invece si mantiene straordinariamente costante. Anche il comportamento dell'acido malico nei solventi organici è un argomento sfavorevole, giacchè dovremmo ammettere combinazioni assai complesse coi solventi, mentre, come è noto, essi o non dànno combinazioni o le dànno assai semplici.

E così per esclusione noi aggiungiamo alla ipotesi, che anche secondo l'opinione del Landolt, del van't Hoff e di molti altri è la più probabile e quella che meglio spiega le variazioni del potere rotatorio di una sostanza rispetto ad un dato raggio, che cioè

(¹) Bull. de la Société chimique, 3ᵉ Série. T. IX, pag. 214. Anno 1893.

tutto dipenda anche per le anomalie nella dispersione rotatoria, in quei casi in cui non si può invocare la dissociazione elettrolitica, da un'azione specifica del solvente. Questa supposizione si accorda perfettamente colle attuali vedute sulla causa dell'attività ottica. Il solvente non farebbe che disturbare la dissimmetria della molecola, causa del potere rotatorio: si concepisce facilmente che sotto questo punto di vista non tutte le molecole si possono trovare nelle stesse condizioni e che si possono quindi avere dei mezzi otticamente non omogenei. Dall' insieme di tutte le esperienze da noi fatte sembrerebbe risultare che l'acido malico di per sè è una sostanza destrogira alla temperatura ordinaria e avente dispersione normale assai piccola che l'acido malico in soluzione diluita è, esso o il suo jone, una sostanza levogira avente pure piccolissima dispersione. Ciò risulta anche evidente dalle soluzioni più diluite di malato sodico, in cui certamente la dissociazione elettrolitica è molto progredita; per le due meno concentrate le piccole variazioni nei valori $[\alpha]$ e nei coefficienti di dispersione mostrano che ci avviciniamo al limite. Noi crediamo che le variazioni del potere rotatorio dispersivo si possano attribuire ad un'azione diremo così preparatoria dell'acqua la quale tende a trasformare l'acido malico nei suoi prodotti di decomposizione, il maljone, levogiro e l'idrogenjone inattivo. Il distorcimento dei gruppi componenti la molecola, l'allontanamento dell'idrogeno dal residuo alogenico si può benissimo comprendere come portino con sè variazioni nel potere rotatorio e dispersivo: e poichè si tratta di sostanze che avranno potere dispersivo assai vicino, ma non perfettamente uguale, e d'altra parte si tratta di assai piccole deviazioni così ne possono derivare tutte le anomalie che abbiamo studiato, non soggette, a quello che sembra, a nessuna legge, ed è ben naturale che le variazioni sieno progressive, progressiva essendo la deformazione causata dal solvente. In appoggio a questo nostro modo di vedere siamo assai contenti di riferire l'opinione del van't Hoff, da lui esposta veramente a proposito dei solventi organici " *I corpi che possono subire la dissociazione elettrolitica spesso, senza essere effettivamente dissociati, già si avvicinano per le loro proprietà fisiche ai prodotti della loro decomposizione* (1) ". Anche le idee espresse dal

(1) Van't Hoff. Loco citato, pag. 104.

Prof. Ciamician [1] per spiegare il meccanismo della dissociazione elettrolitica e che sembrano così felicemente svelarlo, sono senza dubbio d'accordo colla ipotesi da noi fatta. L'aumento di temperatura agirebbe nello stesso senso che l'aumento nella diluizione; ma non è improbabile che per l'aumento di temperatura ci sieno delle modificazioni anche nel senso da dar luogo o da predisporre la molecola alla formazione di legami lattonici o anidridici che pel solito fanno tanto aumentare il potere rotatorio.

Per i solventi organici non ci sembra però che l'azione preparatoria alla dissociazione elettrolitica sia sufficiente per spiegare il loro comportamento. Se i recenti studi fatti in questo Istituto da G. Carrara [2] hanno messo in evidenza che l'alcool metilico e l'acetone hanno in alcuni casi un'azione non di molto inferiore a quella dell'acqua come dissocianti, hanno però anche mostrato che assai meno energico è l'alcool etilico e quasi affatto il propilico: invece dalle forti deviazioni a sinistra apparirebbero tutti molto più attivi dell'acqua, ed anzi si avrebbero dei valori che superano perfino quelli che si ricavano dalle soluzioni più diluite di malato sodico, i quali sarebbero da considerarsi come il limite: infatti dalle esperienze dello Schneider fatte per i diversi malati si hanno i seguenti valori alla temperatura di 20° per una diluizione infinitamente grande:

	$[\alpha]_D$
Malato sodico	— 9,84
Malato potassico	— 7,31
Malato litico	—12,71
Malato ammonico	— 8,93

Certo questi non sono numeri concordantissimi, ma tenuto conto del fatto che lo Schneider non è andato al di sotto di una concentrazione del 5 % e delle grandi anomalie che presentano queste sostanze in soluzione, si può dire che realmente questi numeri vanno

(1) G. Ciamician, " Intorno alla teoria della dissociazione elettrolitica ". Gazz. chim. ital. Anno XXI, parte I, 437. Anno 1891.

(2) G. Carrara, " Dissociazione elettrolitica e legge della diluizione nei solventi organici ". Gazz. chim. ital. T. XXIV, parte II, pag. 504. Anno 1894.

d'accordo colla teoria della dissociazione elettrolitica e che il jone dell'acido malico deve avere un potere rotatorio di circa —9 : il valore limite per l' acido malico in soluzione diluita sarebbe $[\alpha]_D = -3{,}068$, ma questo numero non ha importanza essendo qui non giustificata l'estrapolazione, giacchè la dissociazione elettrolitica anche nella soluzione più diluita non era ancora cominciata. Considerato tutto questo non si arriverebbe a comprendere come si abbiano nell' alcool metilico, nell' etilico e nell' acetone dei valori che corrisponderebbero ad una completa dissociazione. In parte questi numeri ci possono piuttosto essere spiegati da un principio di eterificazione e, come si sa per le recenti esperienze dell' Anschütz e del Reitter (1), gli eteri malici deviano abbastanza fortemente a sinistra: ma a freddo ci siamo assicurati che l'eterificazione effettiva è assai piccola. Forse si potrebbe supporre che il solvente agisse qui come predisponente alla eterificazione, cosicchè la deformazione avvenisse nel senso che corrisponde poi all'etere e quindi la forte deviazione a sinistra. La formazione o la tendenza alla formazione di legami lattonici o anidridici potrebbe pure essere presa in considerazione come causa della deviazione a sinistra.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1895.

---

(1) R. Anschütz und H. Reitter, " Ueber das Drehungsvermögen der Luiks-Apfelsäureester „. Z. für physik. Chemie, Bd. XVI, pag. 493. Anno 1895.

Sulla rapida determinazione della sostanza grassa nel latte e sopra un nuovo lactobutirrometro;

di ANTONIO LONGI.

(*Giunta il 6 maggio 1895*).

Il metodo lactobutirrometrico di Marchand, che conta ormai oltre a quaranta anni di vita, ha subìto dalla sua origine molte ed importanti modificazioni tendenti tutte al fine di rendere i suoi risultati più prossimi a quelli che si ottengono per la determinazione ponderale; cosicchè deve dirsi non essere oggi più permesso ad alcun chimico di adottare il metodo quale da Marchand fu proposto ([1]) e di sottrarsi sopra tutto all' uso di misurare il latte, l' etere e l' alcool con speciali pipette appositamente graduate per questi liquidi anzichè servirsi del lactobutirrometro stesso come mezzo per la loro misura; nè all'altro pure interessantissimo di riscaldare i lactobutirrometri in bagni ad acqua mantenuti a temperatura determinata e costante piuttostochè servirsi a questo scopo dei cilindri di latta riscaldati per mezzo di alcool che brucia in una tazzetta che fa loro da base, il cui uso può oggi appena tollerarsi ai commercianti di latte.

Oltre all'uso di pipette speciali proposto da Schmidt e Tollens ([2]) e raccomandato in seguito da tutti gli sperimentatori ed in particolar modo da Dietzsch ([3]), le modificazioni proposte riguardano più specialmente il titolo dell'alcool, la alcalizzazione del latte, la temperatura e la formula da adòttarsi per la determinazione delle quantità di sostanza grassa dal volume della soluzione etereo-grassa separatasi.

Nonostante tutti i miglioramenti portati nell'impiego del lactobutirrometro, non sono ancora cessate le critiche che si fanno a questo metodo. Si lamenta sopratutto, ed a ragione, che esso non possa servire alla determinazione della sostanza grassa quando essa sia contenuta nel latte in quantità inferiore od uguale a quella

([1]) " Instruction sur l'emploi du lactobutyrometer „. Paris 1854.
([2]) Journal für Landwirthschaft N. F. 1, 361-404.
([3]) " Die wichtisten Nahrungsmittel und Getränke „. Zürich 1884, p. 13.

che può rimanere disciolta nella miscela etereo-alcoolica, ma oltre a questo giustissimo appunto si fa al lactobutirrometro pur l'altro rimprovero di non dare risultati sempre fra di loro concordanti nè con quelli che si ottengono con l'analisi a peso, ed ancora quello di non potere servire nemmeno alla determinazione della sostanza grassa in latti molto ricchi di burro. Ciò nonostante molti sono però gli autori che si sono pronunziati del tutto in favore all'uso del lactobutirrometro e fra questi Schmöger (1), Dietzsch (2), Egger (3), Peters (4), Ballario e Revelli (5).

Circa al grado di concordanza dei dati forniti da questo metodo con quelli del metodo ponderale, mentre Sartori (6) studiando il metodo modificato da Scbmidt e Tollens ha trovato che esso dà, in generale, delle differenze in meno di 0,25 fino a 0,99, Scbmöger, per l'esame di 125 campioni studiati con lo stesso metodo, trovò che esso fornisce invece numeri che in generalo differiscono di solo —0,2 da quelli dell'analisi a peso e Dietzsch (7), per l'applicazione delle modificazioni da lui proposte, trovò che il metodo lactobutirrometrico dà risultati che sono *o concordanti con quelli del metodo ponderale o che tutt'al più ne differiscono di 0,1.*

Le asserzioni di Schmöger e Dietzsch furono entro certi limiti confermate da Ballario e Revelli, giacchè dal loro pregevolissimo lavoro, sul quale avrò occasione in seguito di ritornare, si rileva che essi, per l'esame di ben 136 latti eseguito col metodo lactobutirrometrico e con le modificazioni ad esso introdotte da C. Girard (8) e da Gerber (9) e per l'applicazione della formula di Scbmidt

(1) Journ. f. Landwirthschaft 1881, Heft 1.

(2) Loco citato, p. 13 e 15.

(3) " Erster u. zweiter Jahresbericht des hygienischen Instituts der Universität zu München „, 1882, p. 47.

(4) Chemiker-Zeitung, 1884, p. 828.

(5) Le staz. sper. agrar. italiane voi. XVIII (1890), p. 115-134.

(6) Supplem. Enciclop. chimica 1886, p. 239.

(7) Loco citato; v. anche Repertorium d. analy. Chem. I, (1881), p. 33 e IV, (1884), p. 132.

(8) Girard ha introdotto l'uso di versare nel lactobutirrometro 20 cc. di una mescolanza di alcool ed etere anzichè 10 cc. di questi liquidi separatamente misurati. (" Documents sur les falsifications des matières alimentaires et sur les traveaux du Laboratoiro Municipal „. Paris, 1885, p. 332).

Questo modo di operare presenta se non altro il vantaggio di abbreviare il metodo e di diminuire gli errori che possono commettersi nella misurazione dei liquidi e quelli anche che possono provenire in causa della grande tensione di vapore dell'etere etilico.

(9) Vierteljahreschrift d. Chem. d. Nahrungs-u. Genusmittel B. 4, (1889), pag. 14 dalla Molk. Zeitg. (1889), III, 137.

e Tollens, ottennero, di confronto all'analisi a peso, risultati che, salvo rare eccezioni, non differirono di quantità superiori a 0,25 in meno [1].

Circa poi al grado di applicabilità del metodo lactobutirrometrico è pure abbastanza discorde l'opinione dei chimici. Fleischmann [2] dichiara che il lactobutirrometro è applicabile solo a latti che contengono una quantità di sostanza grassa compresa nei ristretti limiti di 3,0 a 3,5 $^0/_0$. Schmidt e Toliens invece affermano che il metodo non è da raccomandarsi quando il latte contenga meno di 2,9 $^0/_0$ di grasso; e lo stesso Dietzsch, che fu uno dei più forti e competenti sostenitori del lactobutirrometro, e che lo dichiarò il mezzo *migliore e più pronto per il controllo della vendita del latte* [3] non lo ritiene però del tutto raccomandabile per la determinazione del grasso nei latti spannati.

In conseguenza della diversità di opinioni intorno all' esattezza dei risultati forniti da questo metodo, e della sua applicabilità limitata solo ai latti interi, si gridò da taluno la crociata contro il lactobutirrometro per insediare in sua vece il metodo areometrico di Soxhlet [4].

Che il metodo di Soxhlet sia un mezzo più sicuro ormai è provato e nessuno lo nega, ma non si può con serietà asserire che esso sia ugualmente raccomandabile per rapidità di esecuzione. Ammenochè non si faccia uso di una speciale centrifuga, la sola separazione della soluzione eterea richiede in generale dalle due alle tre ore ed a me avvenne assai spesso che essa non volle effettuarsi nemmeno dopo il riposo di un giorno intero. Oltre a questo grave difetto, il metodo areometrico di Soxhlet ne presenta altri e non meno gravi dipendenti dal costo e dalla fragilità degli istrumenti e dalla quantità assai grande di etere che è necessario impiegare per ogni determinazione, a cui deve aggiungersi anche la necessità dell'impiego di una speciale persona o di un conveniente motore per il funzionamento della centrifuga, quando si possa far uso di questa macchina e si debbano eseguire in un giorno pa-

(1) Loco citato, p. 126.

(2) Stand d. Prüfg. v. Kuhmilch. Vortrag, 1885, pag. 19.

(3) Opera citata, p. 15.

(4) Zeitschf. f. analy. Chem. 1881, 452 della Zeitschf. d. landw. Vereins in Bayern 1880, pag. 659.

recchie determinazioni di sostanza grassa. Il metodo areometrico di Soxhlet potrà quindi sostituire il metodo ponderale ogniqualvolta sia necessario ottenere risultati senza alcun dubbio inattaccabili, ma non potrà mai divenire il metodo comune per l' esame dei latti in quei laboratori nei quali si abbia bisogno di esaminare giornalmente parecchi campioni di latte, nè tanto meno in quelli nei quali le analisi di latte si eseguiscono a scopo di controllare la vendita di questo prodotto. Per questi ultimi laboratori si richiede un metodo che esiga poco tempo e poca spesa, e sotto questo rapporto nessuno fra i metodi attualmente conosciuti potrà mai sostituire il lactobutirrometro inquantochè in questi laboratori il latte viene generalmente esaminato a scopo di stabilire se esso abbia o no composizione normale, e poichè nessun regolamento in alcun luogo, ch'io mi sappia, prescrive come percentuale normale di sostanza grassa quantità inferiori al 3 nè superiori al 3,5, e poichè anche non sarebbe ammissibile il condannare un latte basandosi esclusivamente sui dati di questo istrumento quando con esso si fossero ottenute differenze di uno o due decimi dalla quantità ammessa come normale, così il lactobutirrometro potrebbe continuare ad esservi applicato ancora che i limiti nei quali esso dà risultati attendibili fossero realmente così ristretti come quelli dati da Fleischmann. Ma che ciò non sia vero lo hanno indubbiamente dimostrato Ballario e Revelli nel loro accuratissimo lavoro di sopra citato, poichè essi, per il risultato di numerose analisi eseguite su latti molto ricchi di sostanza grassa, su latti mediocremente grassi, latti spannati e latti da loro stessi annacquati, hanno provato che il lactobutirrometro può dare risultati molto attendibili e poco discosti da quelli dell'analisi a peso con tutti i latti che contengono una quantità di sostanza grassa compresa fra 4,5 e 1,3 % [1]. Il lactobutirrometro quindi può continuare ad essere il mezzo ordinario di analisi per i laboratori che si occupano del controllo delle sostanze alimentari e potrà applicarsi in tutti i casi eccettuato, s'intende, per i latti poverissimi in sostanza grassa e quando per scopo scientifico o per altro si abbia bisogno di ottenere numeri sicuramente inattaccabili.

[1] Poco dopo A. Sjöström di Westeras in Svezia pubblicò nel Biedermann's Centralblatt für Agricolturchemie un interessante lavoro il quale, da ciò che ne riferisce la Molkerei-Zeitung-Jahrg. 1891, p. 52, è una brillante conferma alle conclusioni di Ballario e Revelli.

Nonostante i buoni servigi che il lactobutirrometro può rendere esso è però, a parer mio, suscettibile ancora di miglioramento.

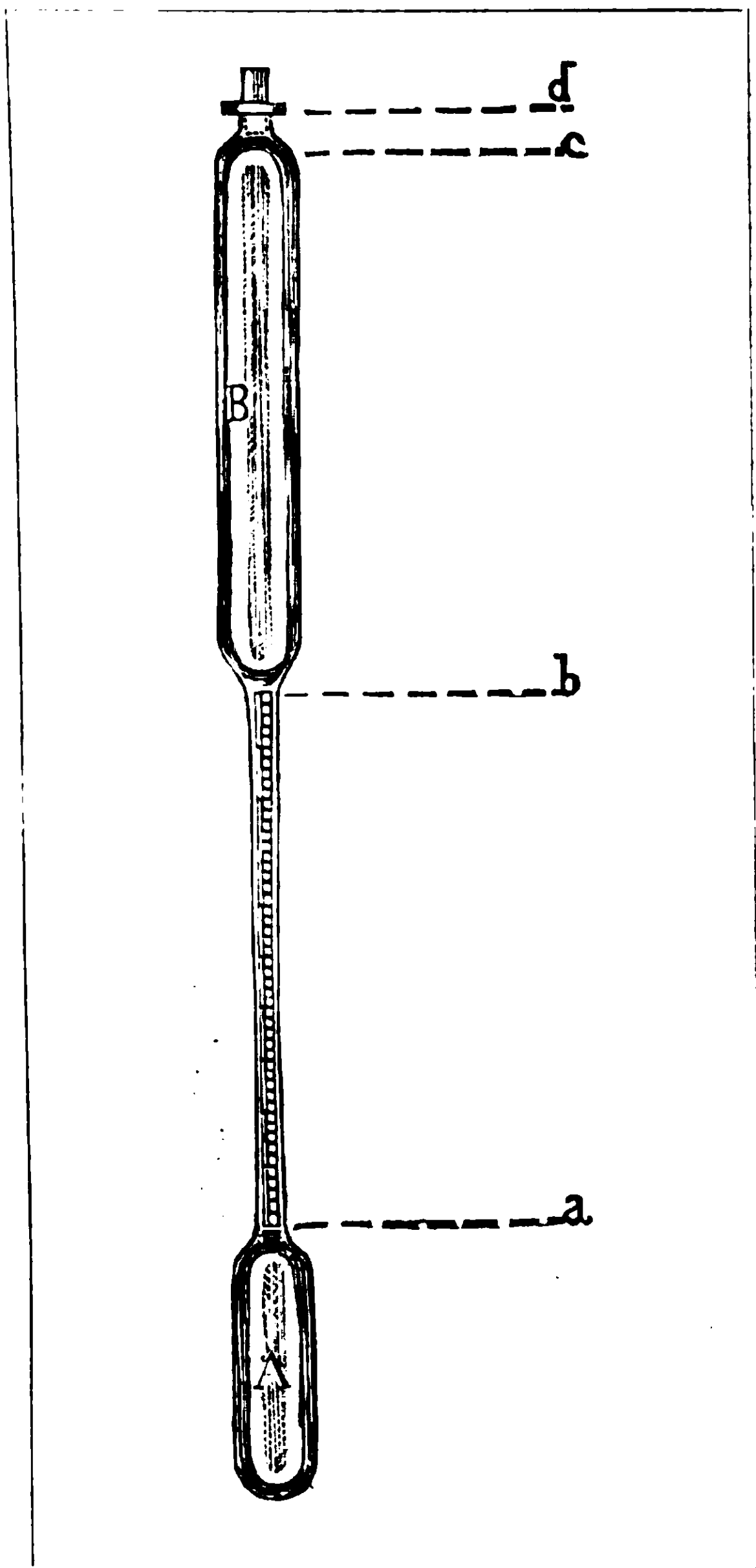
Oltre alle modificazioni apportate al metodo lactobutirrometrico sulle quali sopra ho accennato, si pensò ancora di modificare l'istrumento stesso, ma nessuna di queste modificazioni segna un vero e sensibile miglioramento ad esso apportato, poichè la massima parte dei modificatori si occuparono soprattutto di rendere l'istrumento meno fragile e più maneggevole e non già di renderlo suscettibile di dare risultati migliori, giacchè non pensarono a riparare al difetto capitalissimo del laetobutirrometro qual è quello di non permettere la perfetta agitazione dei liquidi in esso contenuti; in conseguenza di questo difetto i grumi caseosi non possono convenientemente suddividersi, le bollicine di sostanza grassa rimangono in essi impigliate o racchiuse e vengono così perdute alla determinazione; nè ad ovviare a questo difetto dei comuni lactobutirrometri, presentato ancora, e forse in più alto grado, dal lactobutirrometro di Gerber (1), è sufficiente la prescrizione fatta da Gerber stesso consistente nell' aggiungere il latte alla miscela etereo-alcoolica anzichè l'etere e l'alcool al latte.

A scopo di eliminare questo difetto io affidai alla Casa Martin Wallach Nachfolger la costruzione di un nuovo lactobutirrometro il quale permette non soltanto una perfetta agitazione ed una conveniente suddivisione dei grumi caseosi, ma bensì ancora una lettura più facile e più precisa del volume occupato dalla soluzione etereo-grassa (2).

(1) Molk-Zeitg III, 1889, pag. 137. D. R. P. N. 59680.

(2) Già da molto tempo io mi serviva di questo mio lactobutirrometro quando, venutomi a mano l'opuscolo di Oscar Dietzsch " Die Kuhmilch „ Züricb 1889, a pag. 38 di esso trovai questa nota : " *Wagner hat dem Butyrometer von Marchand am obern Theil noch eine Glaskugel aufgesetzt, um die Mischung besser umschütteln zu können* . . . . „.

Ho consultato molti trattati e giornali per avere più ampie notizie su questo lactobutirrometro, ma non mi fu possibile trovare alcuna indicazione. Evidentemente non fu data a questa modificazione l' importanza che si meritava e nemmeno dallo stesso Dietzsch il qualo, unicamente preoccupato nel suo opuscolo nel consigliare agli industriali un suo istrumento meno fragile e di più facile maneggiabilità, chiude la nota con queste parole: " . . . . *was aber auch ohne diese Kugel ganz gut geht* „; nonostante che più sotto (p. 41), descrivendo il suo metodo, per il quale è necessario per due volte MEHRERE (?) *Minuten lang gut umschütteln*, faccia questa avvertenza : " *Grösseere Flocken oder weisse Klümpchen zeigen an, dass die Mischung nicht exakt gemacht worden ist und folglich auch das Resultat nicht richtig sein kann* „.

Il mio lactobutirrometro consiste in due recipienti cilidrici **A** e **B** del diametro di circa 25-27 m/m comunicanti fra di loro per mezzo di un tubo di vetro Schellbach (1) del diametro di 6-7 m/m. Il recipiente **A** fino al segno *a* ha una capacità di 26 cc.; il tubo Schellbach da *a* a *b* ha la capacità di 5 cc. divisa in 5 parti sud-

(1) Chemiker-Zeitung, 1885, p. 1515.

divise alla lor volta in decimi (1); il recipiente B ha una capacità di circa 65-70 cc. La bocca di questo recipiente è munita di corto collo *cd* smerigliato nella parte interna. Essa va chiusa con buon tappo di sughero e la smerigliatura della interna parete del collo non ha altro scopo che di diminuire la scorrevolezza del sughero sul vetro.

Il metodo da me adottato per la determinazione col lactobutirrometro è quello proposto da C. Girard eccetto una leggera modificazione.

Si versano nel lactobutirrometro 10 cc. di latte misurati con pipetta (2) quindi, pure per mezzo di pipetta, 20 cc. di una miscela etereo-alcoolica così preparata:

Alcool a 90°	500 cc.
Etere lavato	500 „
Ammoniaca d. 0,92	5 „

a cui aggiungo una quantità di Coccina 2B sufficiente a saturare la miscela etereo-alcoolica.

Aggiunti i 20 cc. di questa miscela colorata in rosso, si tappa il lactobutirrometro, si capovolge ed agitando fortemente si fa cadere tutto il liquido nel recipiente B e quindi, sempre agitando, si riporta il liquido nel recipiente A. Dopo avere ripetuta questa operazione per tre volte i liquidi sono completamente ed uniformemente mescolati ed i grumi caseosi sono ridotti al massimo grado di suddivisione possibile (3). Si pone allora il lactobutirrometro in un bagno di acqua a t. 39°-40°, vi si lascia in riposo per venti minuti e quindi si fa la lettura del volume occupato dalla soluzione etereo-grassa che si è separata.

Con questo metodo e con questo lactobutirrometro, già in uso da oltre quattro anni nel Laboratorio Chimico Municipale di Roma da me diretto, le letture si fanno con tanta facilità ed esattezza

(1) Nei comuni lactobutirrometri gli intervalli fra ciascun cc. sono numerati; io ho omessi questi numeri perchè del tutto inutili.

(2) Pipette appositamente graduate per il latte da Johannes Greiner di Monaco.

(3) È indifferente l'aggiungere la miscela etereo-alcoolica al latte oppure fare l'inverso come consiglia Gerber. In entrambi i casi si giunge allo stesso grado di suddivisione e facendo determinazioni di confronto si ottennero risultati sempre fra loro concordanti.

da non avere confronto con quelle che possono farsi con i lactobutirrometri ordinari. La Coccina aggiunta alla miscela etereo-alcoolica rimane in essa e non passa affatto alla sostanza grassa, cosicchè il piano di separazione della soluzione etereo-grassa giallognola dal sottostante liquido rosso viene nettamente delineato mercè la colorazione di quest'ultimo (1); mentre che il piano occupato dal menisco della soluzione etereo-grassa viene facilmente stabilito mercè la striscia scura del vetro Schellbach; e poichè gli intervalli fra i decimi di cc. sono circa tre volte più grandi che nei comuni lactobutirrometri, così le letture possono farsi con una approssimazione fino ad 1 o 2 centesimi. Determinato così il volume si deduce da questo il relativo peso di sostanza grassa per mezzo delle tavole di Schmidt e Tollens.

Con questo metodo sono stati sempre ottenuti nel mio laboratorio risultati fra di loro generalmente concordantissimi. Per prova del grado di loro attendibilità presento qui come documento i risultati ottenuti da N. 24 campioni di latte nei quali fu determinata la sostanza grassa col metodo ponderale e col metodo qui sopra descritto applicandolo pel confronto tanto al nuovo che al vecchio lactobutirrometro.

(1) Fra le varie materie coloranti da me provate io ho prescelto la coccina 2B della Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: non escludo però che possano esservi altre materie coloranti che ancor meglio si prestino allo scopo.

N. dei campioni esaminati	Determinazione ponderale — gr. di grasso in 100 cc. di latte	Volume della soluzione etereo-grassa in $^1/_{10}$ di cc. — Vecchio lactobutirrometro		Nuovo lactobutirrometro		Quantità di sostanza grassa dedotta dalle tavole di Schmidt o Tollens — Vecchio lactobutirrometro		Nuovo lactobutirrometro		Medie — Lactobutirrometro — Vecchio	Nuovo	Differenze	
	a	b'	b''	c'	c''	b'	b''	c'	c''	d	e	a-d	a-e
1	1,40	0	0	1,3	1,5	>1,13	>1,13	1,39	1,44	>1,13	1,42	—	+0,02
2	1,52	1,2	1,5	2,0	2,2	1,37	1,44	1,54	1,58	1,40	1,56	—0,14	+0,06
3	1,83	3,0	3,0	3,5	3,8	1,71	1,74	1,84	1,90	1,74	1,87	—0,09	+0,04
4	2,00	2,5	3,0	3,8	4,0	1,64	1,74	1,90	1,95	1,69	1,92	—0,21	—0,08
5	2,30	4,5	4,5	5,8	6,0	2,05	2,05	2,32	2,35	2,05	2,33	—0,25	+0,03
6	2,32	4,7	5,0	5,7	5,9	2,09	2,15	2,29	2,33	2,12	2,31	—0,20	—0,01
7	2,32	5,0	5,5	5,8	5,8	2,15	2,25	2,31	2,31	2,20	2,31	—0,12	—0,01
8	2,35	5,0	5,5	5,9	6,1	2,15	2,25	2,33	2,37	2,20	2,35	—0,15	0,00
9	2,59	5,5	6,0	6,7	6,7	2,25	2,35	2,50	2,50	2,30	2,50	—0,09	+0,11
10	2,[illegible]0	6,0	6,0	7,0	7,0	2,35	2,35	2,56	2,56	2,35	2,56	—0,15	+0,06
11	2,57	5,7	6,0	7,2	7,5	2,29	2,35	2,56	2,66	2,32	2,61	—0,25	+0,04
12	2,65	6,5	7,0	8,0	8,0	2,46	2,56	2,76	2,76	2,56	2,76	—0,09	+0,11

N. dei campioni esaminati	Determinazione ponderale — gr. di grasso in 100 cc. di latte	Volume della soluzione etereo-grassa in $^1/_{10}$ di cc.				Quantità di sostanza grassa dedotta dalle tavole di Schmidt e Tollens				Medie — Lactolutirrometrc		Differenze	
		Vecchio lectobutirrometro		Nuovo lactobutirrometro		Vecchio lactobutirrometro		Nuovo lactobutirrometro		Vecchio	Nuovo		
	a	b'	b''	c'	c''	b'	b''	c'	c''	d	e	a-d	a-e
13	2,89	7,5	7,5	9,0	9,2	2,66	2,66	2,97	3,00	2,66	2,98	—0,23	+0,09
14	3,02	8,2	8,5	9,5	9,5	2,80	2,86	3,07	3,07	2,83	3,07	—0,19	+0,05
15	3,14	8,5	8,9	9,5	9,5	2,86	2,95	3,07	3,07	2,90	3,07	—0,24	—0,07
16	3,20	9,5	9,5	10,2	10,5	3,07	3,07	3,21	3,27	3,07	3,24	—0,13	+0,04
17	3,24	9,2	9,5	10,2	10,2	3,00	3,07	3,21	3,21	3,03	3,21	—0,21	—0,03
18	3,45	10,5	11,0	11,5	11,8	3,27	3,37	3,48	3,54	3,32	3,51	—0,13	+0,06
19	3,58	11,0	11,2	12,1	12,2	3,37	3,41	3,60	3,62	3,39	3,61	—0,19	+0,03
20	3,87	12,8	13,0	13,5	13,7	3,74	3,78	3,88	3,92	3,76	3,90	—0,11	+0,03
21	3,95	12,7	13,2	14,0	14,0	3,72	3,80	4,00	4,00	3,76	4,00	--0,19	+0,05
22	3,98	13,0	13,0	14,0	14,0	3,78	3,78	3,99	3,99	3,78	3,99	—0,20	+0,01
23	4,02	12,9	13,0	14,2	14,4	3,76	3,78	4,03	4,07	3,77	4,05	—0,25	+0,03
24	4,10	13,0	13,5	14,6	14,8	3,78	3,88	4,11	4,15	3,83	4,12	—0,27	+0,02

Dalla considerazione di questa tavola si deduce che mentre col vecchio lactobutirrometro si ottengono costantemente numeri inferiori a quelli dati dalla determinazione ponderale, col nuovo lactobutirrometro invece i risultati sono generalmente un poco superiori. Le differenze verificate nei 24 casi esaminati possono così classificarsi

		Lactobutirrometro	
		Vecchio	Nuovo
da —0,27 a —0,21 %	N.	9	—
da —0,20 a —0,11 „	„	11	—
da —0,10 a —0,01 „	„	3	4
da +0,01 a +0,10 „	„	—	17
da +0,11 „	„	—	2

Col vecchio lactobutirrometro il massimo numero delle differenze caddero fra —0,20 e —0,11 e solo in un caso si ottenne una differenza superiore a —0,25. Queste differenze, confrontate con quelle ottenute da altri autori, sono a quelle generalmente un poco inferiori e ciò può provenire o dall'impiego della miscela di Girard non ancora sufficientemente studiata in rapporto alla quantità di sostanza grassa capace di rimanere in essa disciolta, oppure dalla presenza della materia colorante da me impiegata.

A questa stessa supposizione si giunge pure per la considerazione delle differenze in più quasi costantemente ottenute col nuovo lactobutirrometro. Però i risultati con esso ottenuti sono così prossimi a quelli della analisi ponderale che evidentemente dimostrano di quanto vantaggio sia il potere ottenere una perfetta suddivisione dei grumi caseosi ed eseguire una più esatta determinazione del volume dello strato etereo-grasso.

Roma. Laboratorio Chimico Municipale. Aprile 1895.

Sui quattro acidi santonosi;

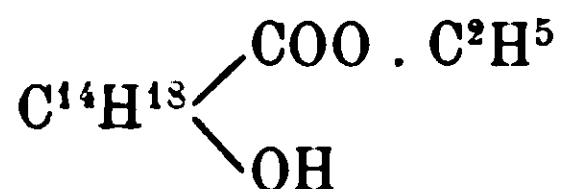
memoria di AMERICO ANDREOCCI

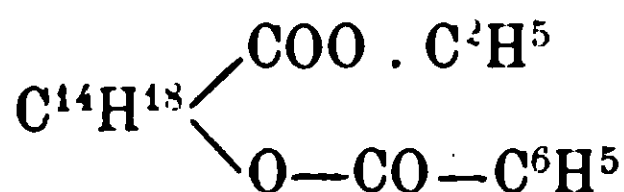
(*Giunta il 21 maggio 1895*).

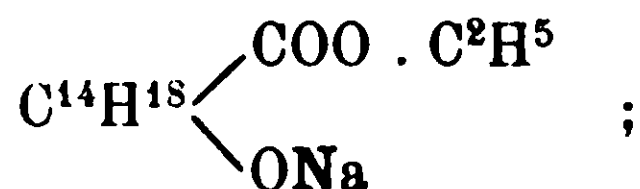
PARTE STORICA

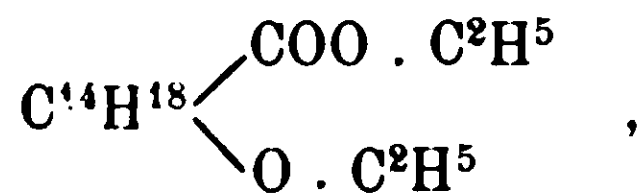
Il Prof. S. Cannizzaro e G. Carnelutti nel 1882 ottennero per riduzione della santonina ($C^{15}H^{18}O^{3}$) con acido jodidrico e fosforo rosso ([1]) l' acido $C^{15}H^{20}O^{3}$ che devia a dritta il piano della luce polarizzata e che chiamarono santonoso per distinguerlo dagli acidi santoninico e santonici che contengono un atomo di ossigeno in più; ottennero anche in alcune circostanze un isomero inattivo che chiamarono isosantonoso.

Dimostrarono che i due acidi santonosi contengono entrambi un carbossile ed un ossidrile avendo preparato dal santonito ed isosantonito etilico

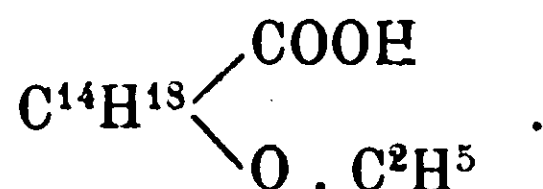
$$C^{14}H^{18}\begin{matrix}\diagup COO\,.\,C^{2}H^{5}\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

i corrispondenti benzoil-santoniti,

$$C^{14}H^{18}\begin{matrix}\diagup COO\,.\,C^{2}H^{5}\\ \diagdown O-CO-C^{6}H^{5}\end{matrix}$$

e col sodio i derivati sodici

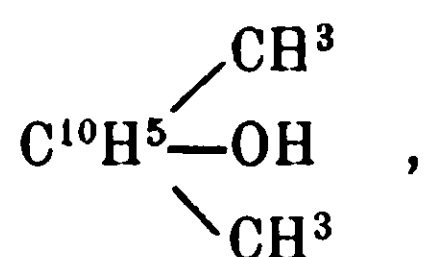
$$C^{14}H^{18}\begin{matrix}\diagup COO\,.\,C^{2}H^{5}\\ \diagdown ONa\end{matrix}\quad;$$

da questi col joduro di etile gli etil-santoniti etilici

$$C^{14}H^{18}\begin{matrix}\diagup COO\,.\,C^{2}H^{5}\\ \diagdown O\,.\,C^{2}H^{5}\end{matrix}\quad,$$

([1]) Gazz. chim. ital. volume XII, p. 393.

i quali per azione della soluzione alcoolica d'idrato potassico furono convertiti negli acidi etil-santonosi

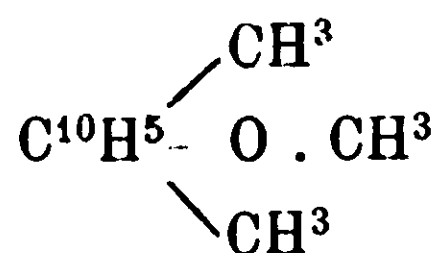
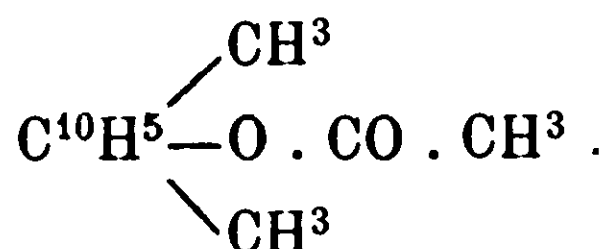
$$C^{14}H^{18}\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown O\,.\,C^2H^5 \end{matrix}\ .$$

e trovarono attivi sulla luce polarizzata tutti i derivati dell'acido santonoso, inattivi quelli dell'acido isosantonoso.

Intrapresero lo studio del dimetil-naftol

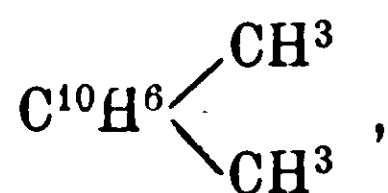
$$C^{10}H^5\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -OH \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}\ ,$$

che ottennero dall'acido santonoso e dall' isosantonoso per azione dell'idrato di bario a 360⁰, dimostrarono la natura fenica di questa sostanza e ne prepararono il dimetilnaftolato metilico

$$C^{10}H^5\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -O\,.\,CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

ed il derivato acetilico

$$C^{10}H^5\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -O\,.\,CO\,.\,CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}\ .$$

Ossidando il dimetilnaftol, con acido cromico in soluzione acetica, ottennero una sostanza contenente un atomo di ossigeno in più del naftol, che non è nè un naftol, nè un chinone; e che ridotto con acido jodidrico e fosforo rosso rigenera il medesimo dimetil-naftol.

Convertirono il dimetilnaftol in dimetilnaftalina

$$C^{10}H^6\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}\ ,$$

distillandolo con polvere di zinco e prepararono il composto picrico dell'idrocarburo così ottenuto.

Moro e Giovanozzi [1] credettero aver ottenuto sinteticamente colla bibromonaftalina di Glaser fondente a 81^0, joduro di metile, e sodio la stessa dimetilnaftalina riconosciuta per il composto coll'acido picrico.

Cannizzaro e Carnelutti distillarono con polvere di zinco anche l'acido santonoso e la santonina [2]. Dall'acido santonoso ottennero il dimetil-naftol (identico a quello ottenuto per azione della barite) la dimetil-naftalina (identificata col composto picrico) ed oltre ai gas combustibili una piccola quantità di un olio bollente da 135^0 a 138^0 che dalla densità del suo vapore fu ritenuto con probabilità per un dimetil-benzol. Dalla santonina ottennero i medesimi prodotti e facendo gorgogliare i gas attraverso il bromo separarono il propilene allo stato di bibromuro.

Nel 1883 il prof. Cannizzaro continuò da solo le ricerche sui prodotti di decomposizione dell'acido santonoso [3] e dopo una lunga serie di esperienze, variando le quantità di acido santonoso, fermando la decomposizione ora ad una, ora ad altra temperatura ed esaminando attentamente tutti i prodotti, potè stabilire quanto segue:

Riscaldando l'acido santonoso a 300^0 in atmosfera di anidride carbonica, distilla prima dell'acqua, poi un poco di acido santonoso e resta indietro un'anidride dell'acido santonoso coll'aspetto di una resina fragile e trasparente, che si trasforma nello stesso acido santonoso destrogiro per azione della potassa alcoolica.

Innalzando la temperatura fra 360 e 400^0 distillano: Acido propionico, diidrodimetilnaftol, il dimetil-naftol (già ottenuto per azione della barite sull'acido santonoso); un olio che colla potassa si scinde in acido propionico e biidrodimetilnaftol, (come etere propionico di quest'ultimo) e piccola quantità di dimetilnaftalina. Resta nella storta un leggero residuo carbonoso.

Inoltre dimostrò come il biidro-dimetil-naftol si trasforma nel dimetil-naftol per azione dello zolfo; e nella dimetil-naftalina per eliminazione di una molecola d'acqua mediante il pentasolfuro di fosforo.

(1) " Sulla dimetil-naftalina ". Nota di G. Giovanozzi Gazz. chim. ital. vol. XII, p. 147

(2) Loco citato, pag. 413-415.

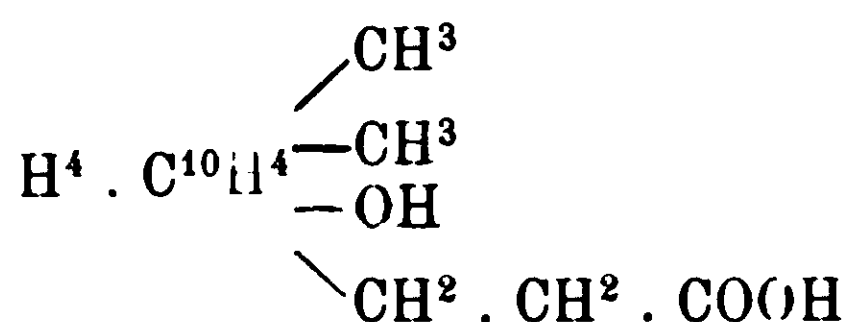
(3) Gazz. chim. ital., voi. XIII, p. 385.

Il prof. Cannizzaro in seguito a queste esperienze emise le prime idee sulla costituzione dell'acido santonoso, le quali sono state la base delle ulteriori ricerche nei derivati della santonina.

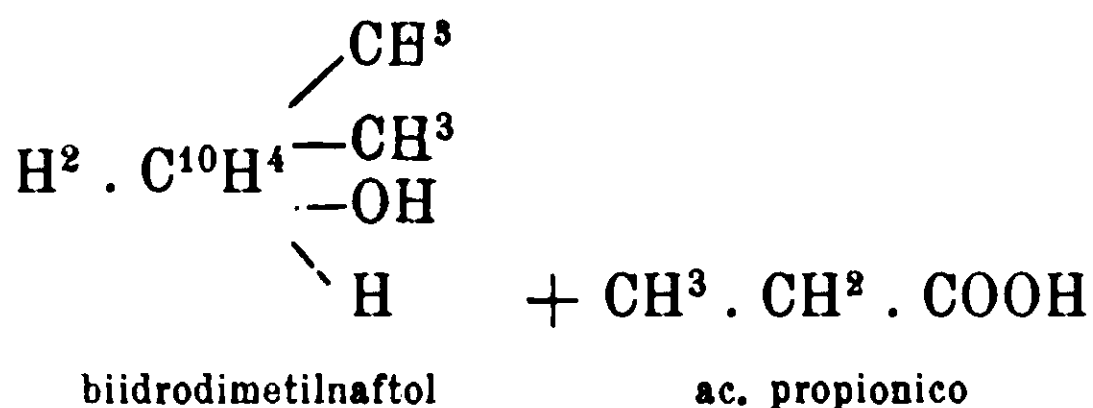
Credo opportuno riportare testualmente quanto il prof. Cannizzaro concludeva infine della sua Memoria *Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonoso* (1).

" I risultati descritti in questa mia Memoria e quelli precedentemente pubblicati insieme a G. Carnelutti si possono interpetrare considerando l'acido santonoso come un derivato tetrasostituito della tetraidronaftalina $H^4 . C^{10}H^8$.

" I gruppi sostituenti sarebbero due metili nel posto dei due bromi della bibromonaftalina fondente a 81^0; un ossidrile nel posto (non ancor determinato) che ha nel dimetilnaftol ed un residuo dell'acido propionico. Ciò che si esprime colla seguente formola :

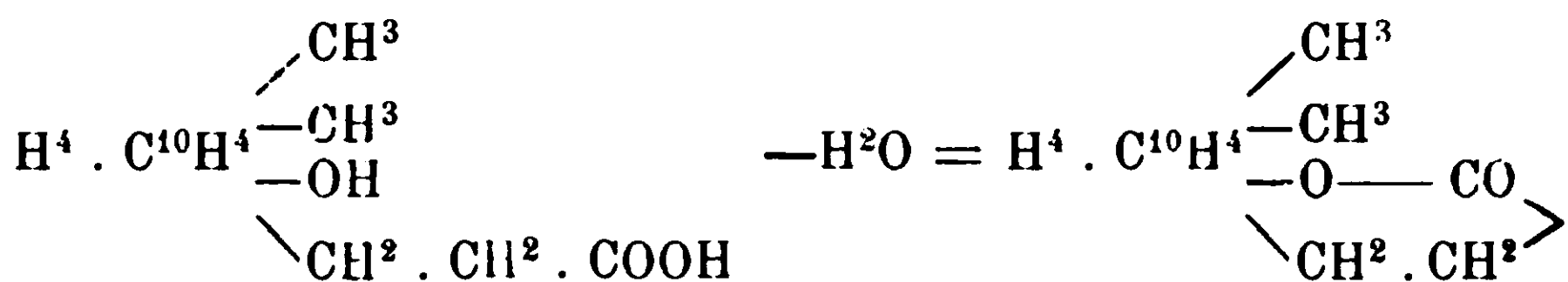
$$H^4 . C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \\ CH^2 . CH^2 . COOH \end{cases}$$

" Potrebbe dunque dirsi acido tetraidro-dimetil-ossi-naflil-propionico

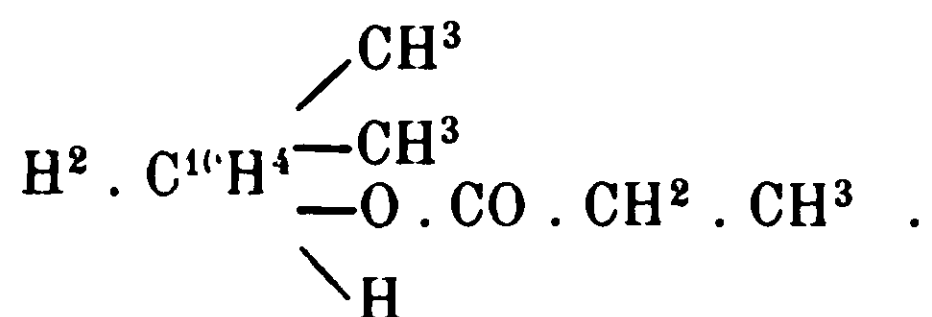
" Col riscaldamento due dei 4 atomi di idrogeno aggiunti si impiegherebbero a distaccare il residuo dell'acido propionico formando :

$$\underset{\text{biidrodimetilnaftol}}{H^2 . C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \\ H \end{cases}} + \underset{\text{ac. propionico}}{CH^3 . CH^2 . COOH}$$

" La sostanza resinosa che si formerebbe per l'eliminazione di una molecola di acqua sarebbe un'anidride interna, nella quale il residuo dell'acido propionico avendo perduto l'ossidrile acido

(1) Gazz. chim. ital. vol. XIII, pag. 394.

« si sarebbe attaccato all'ossigeno fenico come negli eteri dei fe-
« noli; ciò che è indicato dalla seguente equazione :

$$H^4 . C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \\ CH^2 . CH^2 . COOH \end{cases} - H^2O = H^4 . C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ O \text{——} CO \\ CH^2 . CH^2 \end{cases}$$

« In quest'anidride per azione del calore due dei quattro atomi
« d'idrogeno aggiunti distaccherebbero il residuo dell'acido propio-
« nico dal nucleo naftolico lasciandolo attaccato per l'ossigeno come
« radicale acido e formando così l'etere propionico del biidro-di-
« metil-naftol, rappresentato dalla seguente formola :

$$H^2 . C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ O . CO . CH^2 . CH^3 \\ H \end{cases} .$$

« Potrebbe anche ammettersi che nell'acido santonoso non pre-
« esistano tutti e due gli anelli della naftalina , ma che l' uno si
« formi coll'azione del calore.

« Il fatto osservato da me e Carnelutti della formazione di un
« dimetilbenzol nella scomposizione dell' acido santonoso darebbe
« qualche appoggio a questa ipotesi.

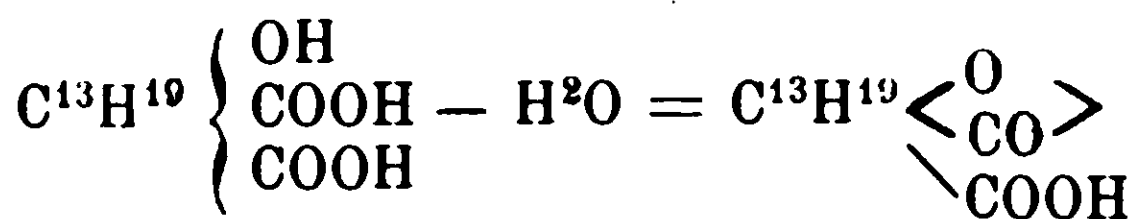
« Gli ulteriori studii che continuo sull'acido santonoso e suoi de-
« rivati daranno nuovi argomenti per scoprire definitivamente la
« costituzione dell'acido santonoso e del suo isomero ».

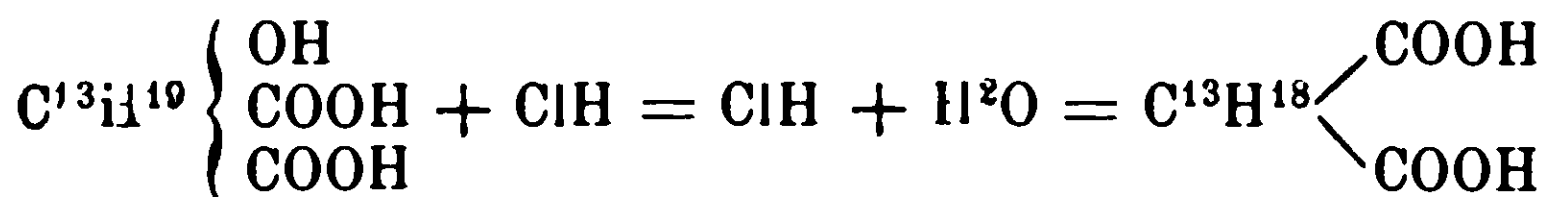
Nel 1885 il dottor Villavecchia ([1]) riprese lo studio dell' acido fotosantonico, che il prof. Sestini aveva ottenuto esponendo per lungo tempo alla luce solare la santonina disciolta nell'acido acetico, e provò che quest'acido ritiene il legame lattonico dimostrato da Hesse nella santonina e che inoltre contiene un carbossile formatosi per la rottura dello anello naftalico di essa nol punto contenente il CO mediante l'addizione di una molecola di acqua.

Il Villavecchia studiò altresì l' acido bibasico detto deidrofoto-

([1]) Rendiconti R. Acc. Lincei 1885, p. 722.

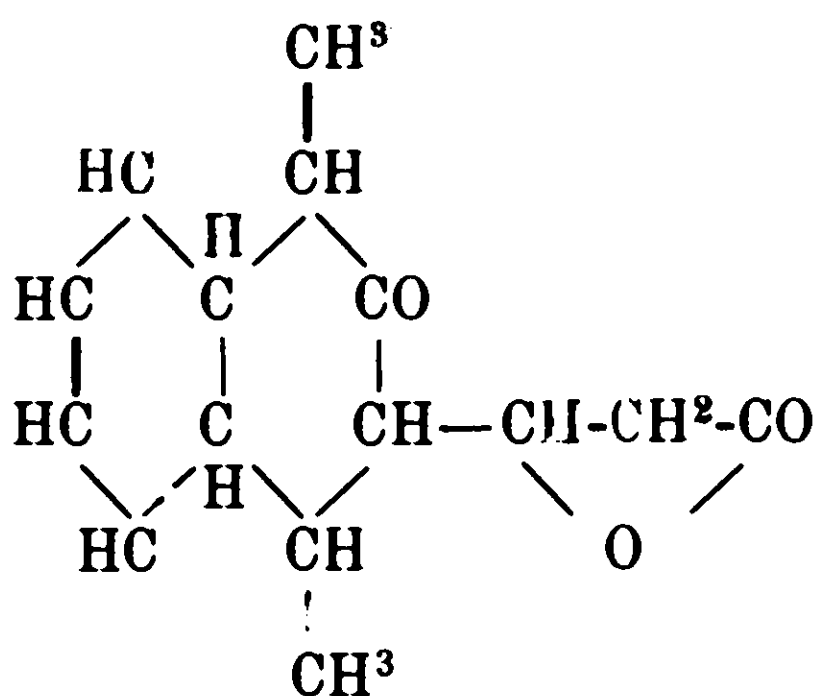
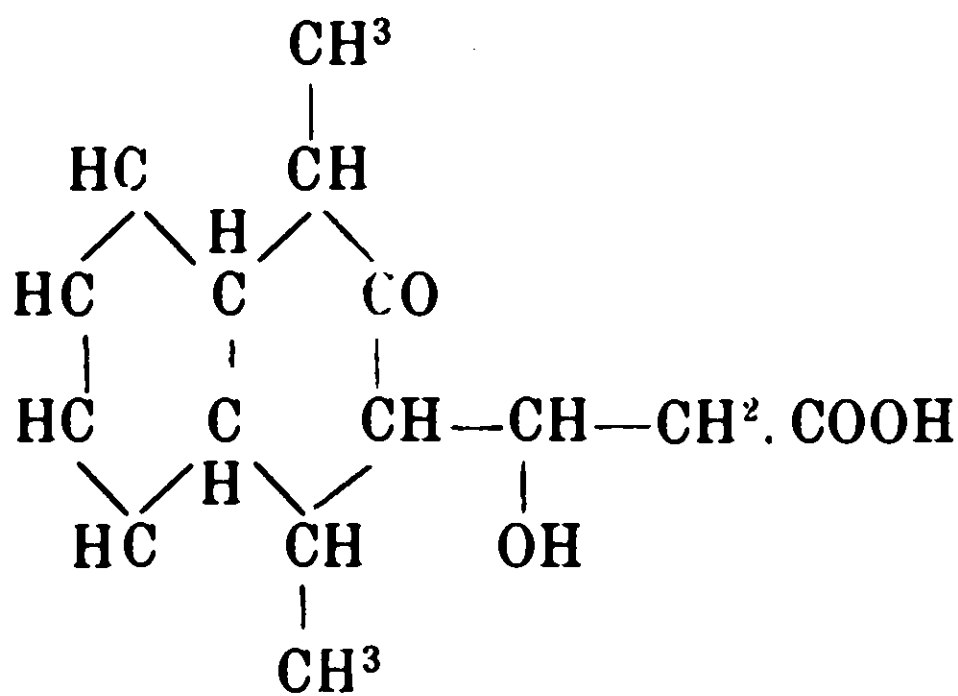
santonico, derivante dalla azione dell' acido cloridrico sul fotosantonico, ed espresse la costituzione dei due acidi e la trasformazione del secondo nel primo nel modo seguente :

$$C^{13}H^{19}\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right. - H^2O = C^{13}H^{19}\begin{matrix}<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

acido fotosantonico — acido fotosantonico seccato a 100°

$$C^{13}H^{19}\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right. + ClH = ClH + H^2O = C^{13}H^{18}\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

acido fotosantonico — acido deidro-fotosantonico

Contemporaneamente il prof. Cannizzaro dimostrò per via diretta l' esistenza del CO chetonico della santonina preparandone l'ossima ([1]).

Fondandosi sugli studii sopra connati egli considerò l'acido santoninico di Hesse, di cui la santonina è il lattone, come un derivato dell'esaidronaftalina con due metili in posizione para (α-α) in uno degli anelli; con un CO cetonico nel nucleo, un ossidrile alcoolico ed una catena laterale residuo dell' acido propionico. Ciò soltanto volle esprimere rappresentando l' acido santoninico e la santonina colle seguenti formole :

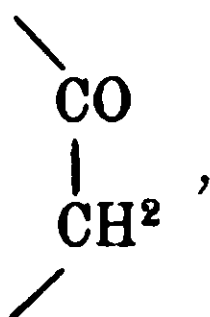
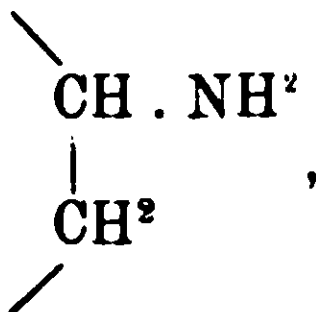
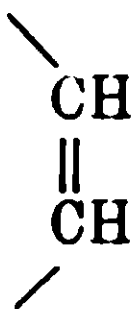
```
          CH³                              CH³
          |                                |
   HC     CH                        HC     CH
  /  \ H /  \                      /  \ H /  \
HC     C     CO                  HC     C     CO
|      |     |                   |      |     |
HC     C     CH—CH-CH²-CO        HC     C     CH—CH—CH².COOH
  \  / H \  /    \    /            \  / H \  /    |
   HC     CH       O                HC     CH     OH
          |                                |
          CH³                              CH³
```

Santonina — Acido santoninico

Si affrettò però a notare che restava ancora a fissare le

([1]) Berl. Ber. 1885, XVIII, p. 2746.

posizioni nei due anelli naftalici del CO cetonico, del residuo propionico, dell'ossidrile alcoolico, dove si fa il legame lattonico e la posizione degli atomi d'idrogeno aggiunti.

Ciò si proposero di fare P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi studiando il primo (1) la santoninossima ed il secondo il santoninidrazone (2) e tutti e due i derivati dei suddetti composti (3).

Essi convertirono la coppia

già dimostrata nella santonina, in

riducendo l'ossima e l' idrazone di essa e per pronta eliminazione di ammoniaca dall'ammina prodotta in

ed ottennero così la iposantonina e la stereoisomera iso-iposantonina, le quali differiscono dalla santonina per un atomo di ossigeno in meno e sono i lattoni di due ossiacidi stereoisomeri iposantoninici.

Dimostrarono che le ipo-santonine contengono l'anello para dimetilbenzenico, poichè per ossidazione danno l'acido para-dimetilftalico, da cui si ottiene quantitativamente il para-dimetilbenzol.

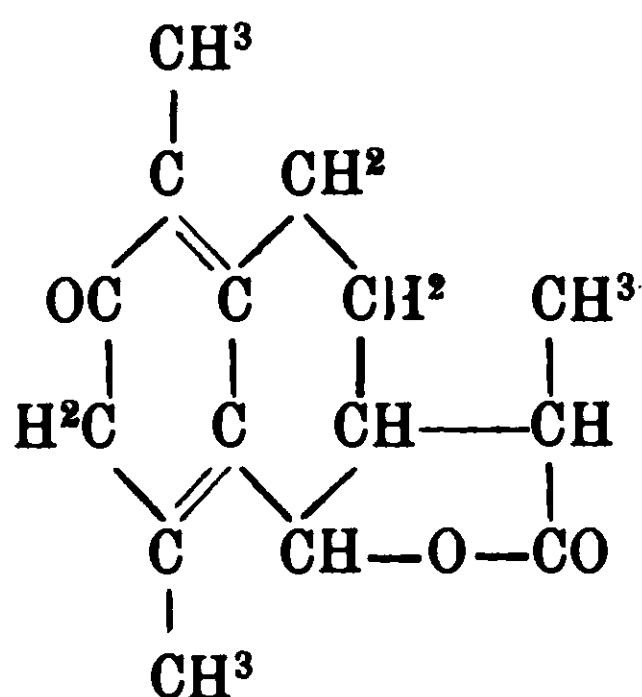
(1) Gazz. chim. ital. vol. XIX, p. 367—Beri. Ber. XXII, p. 731 (R).
(2) " " " " " p. 382 " " XXII, p. 733 (R).
(3) Gazz. chim. ital. vol. XXII, parte I, p. 1.

Da ciò dedussero: 1° che nella santonina il CO cetonico è nello stesso anello in cui sono i due metili in posizione para, anello che diviene aromatico, para-dimetilbenzenico nelle iposantonine; 2° che il residuo dell'acido propionico, il legame lattonico ed i quattro atomi d'idrogeno aggiunti, sono nelle iposantonine e perciò anche nella santonina nell'altro anello della naftalina che si disfà coll'ossidazione [1].

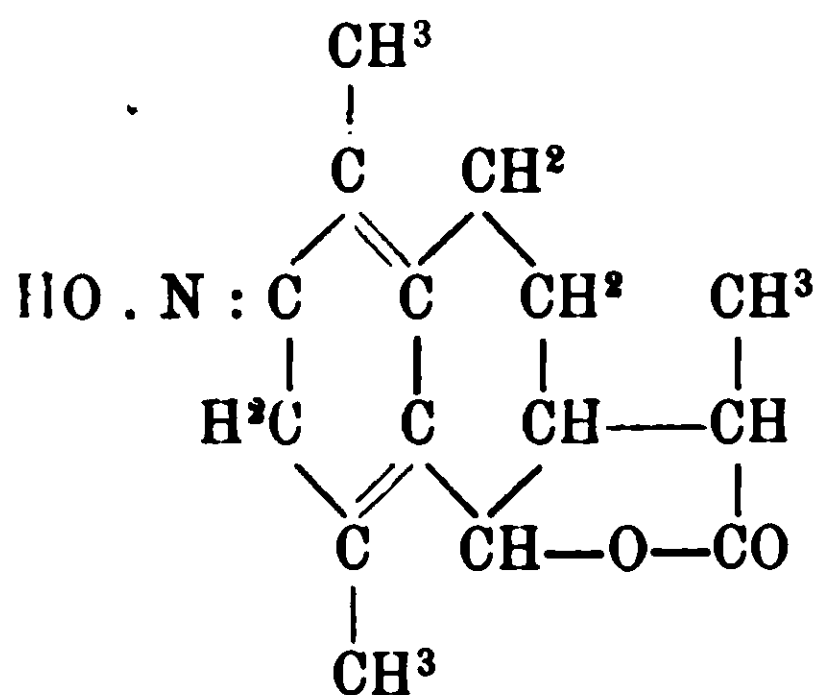
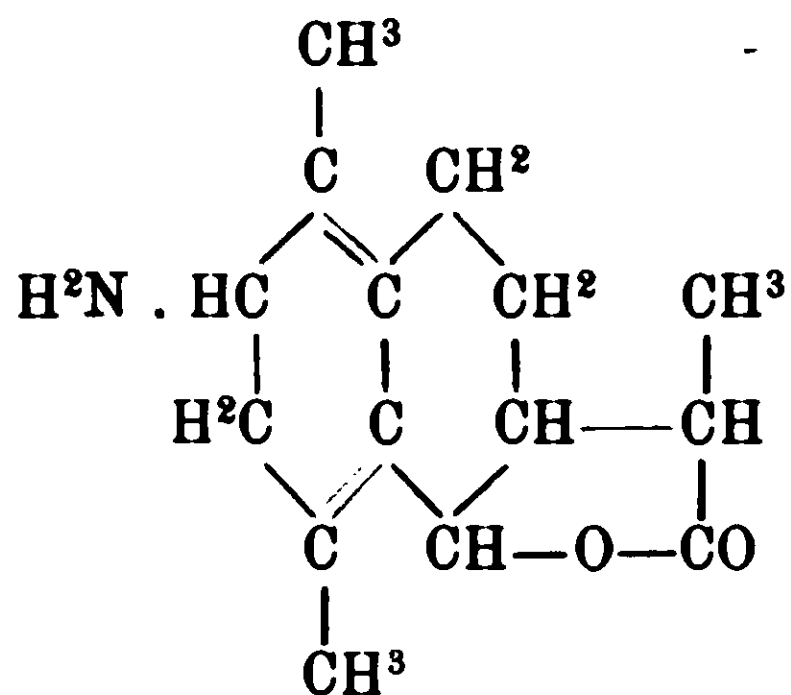
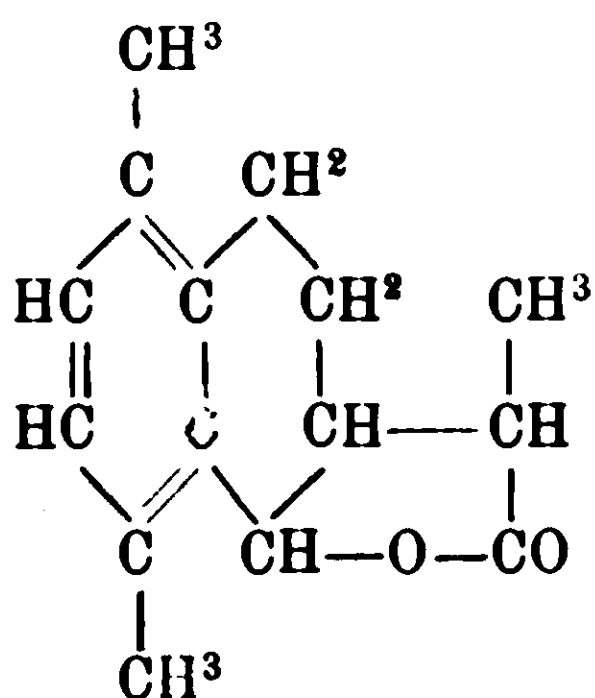
Argomentarono poi che il legame lattonico sia in un carbonio del nucleo differente da quello ove è innestata la catena propionica, dal fatto che gli acidi biidrosantinici, che si ottengono per l'azione dell'acido cloridrico sulle ipo-santonine, non contengono alcun doppio legame etilenico, il che avrebbe dovuto avvenire se il legame lattonico fosse stato nella catena laterale tricarbonica o nel carbonio a cui questa era attaccata.

Per spiegare infine il fatto che evvi un acido santinico attivo contenente perciò un carbonio asimmetrico, ammisero che il residuo dell'acido propionioo sia legato per il carbonio α.

Per tutte le considerazioni sopra riassunte rappresentarono la santonina ed i derivati da loro studiati colle seguenti formole:

```
        CH3
        |
        C    CH2
      /  \\ /  \
    OC    C    CH2   CH3
    |     |    |     |
   H2C    C    CH----CH
      \  // \  /     |
        C    CH--O--CO
        |
        CH3
```

Santonina

[1] Ossidando i biidroderivati; cioè gli acidi biidrosantinici ottenuti per azione dell'acido cloridrico, in soluzione alcoolica, sulle iposantonine, si ottiene pure acido dimetilftalico. Con quelli invece non idrogenati, come gli acidi santinici che si ebbero per azione del sodio sugli acidi biidrosantinici, oppure con quelli appartenenti al tipo esaidrogenato, come la santonina e la santoninossima, non si arriva ad aver tracce del suddetto acido dimetilftalico.

Ciò è d'accordo coi risultati delle esperienze di Bamberger fatte tanto sugli α- e β-tetraidroderivati aliciclici (Beri. Ber. XXII, p. 951-968) che danno come prodotto finale l'acido ftalico, quanto sugli α- e β-tetraidroderivati aromatici, i quali coll'ossidazione conducono all'acido adipico (Beri. Ber. XXI, p. 1889).

```
           CH3
            |
            C    CH2
          /  \\  /  \
HO . N : C    C    CH2   CH3
         |    |    |     |
       H2C    C    CH----CH
          \  //\  /      |
            C    CH--O--CO
            |
           CH3
```

Santoninossima

```
           CH3
            |
            C    CH2
          /  \\  /  \
H2N . HC      C    CH2   CH3
        |     |    |     |
      H2C     C    CH----CH
         \  //\  /       |
            C    CH--O--CO
            |
           CH3
```

Santoninamonina

```
      CH3
       |
       C    CH2
     /  \\  /  \
   HC    C    CH2   CH3
   ||    |    |     |
   HC    C    CH----CH
     \  //\  /      |
       C    CH--O--CO
       |
      CH3
```

Iposantonine

```
      CH3
       |
       C    CH2
     /  \\  /  \
   HC    C    CH2
   ||    |    |         CH3
   HC    C    CH--CH<
     \  //\  /          COOH
       C    CH-OH
       |
      CH3
```

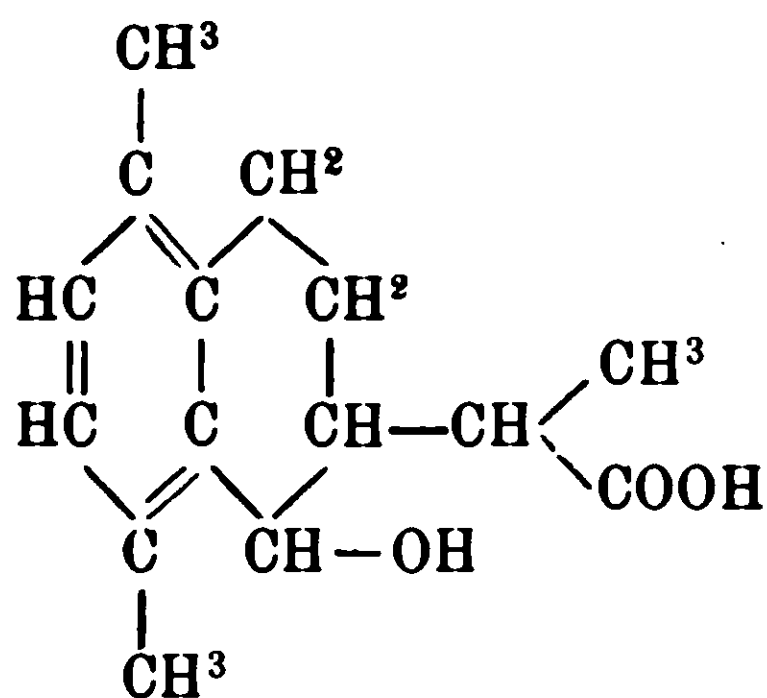
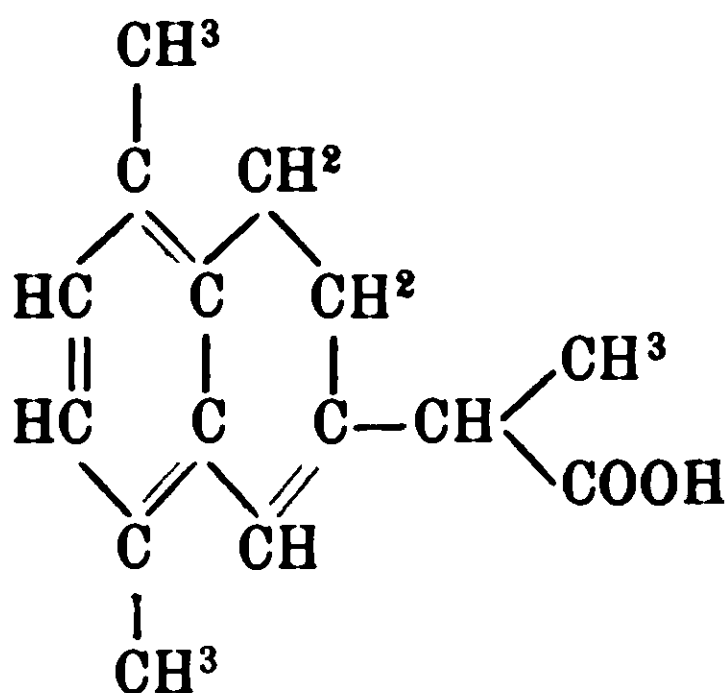
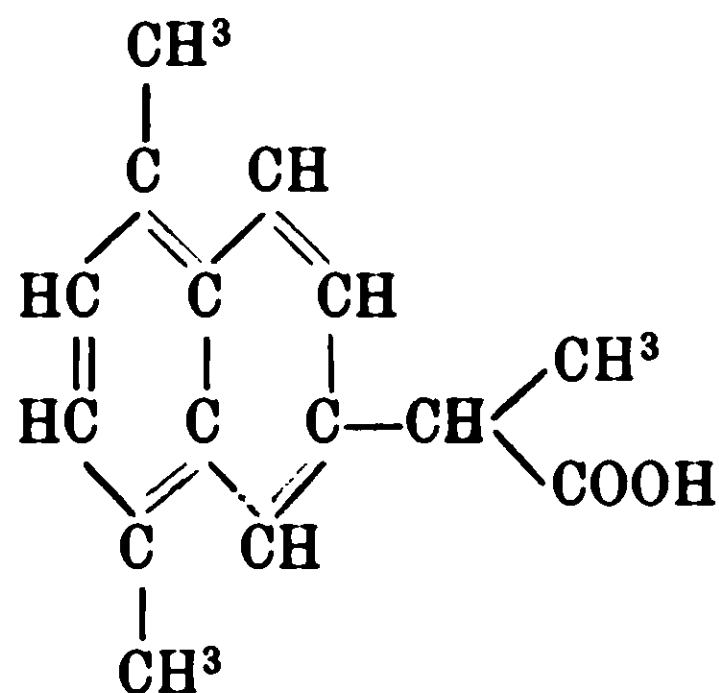
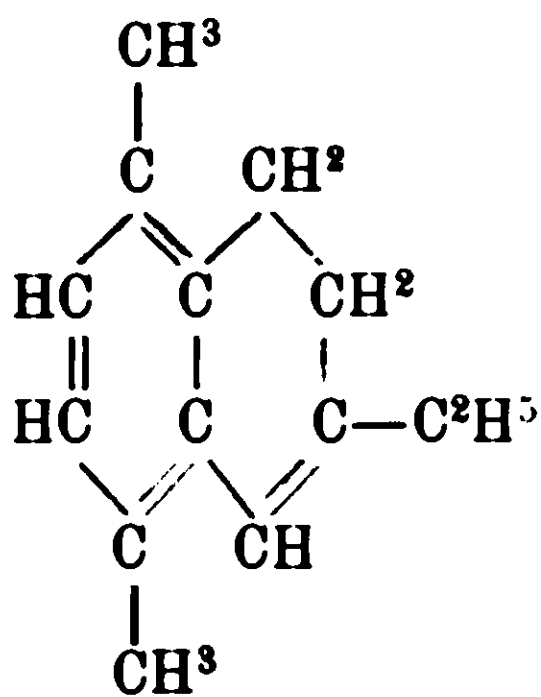
Acidi iposantoninici

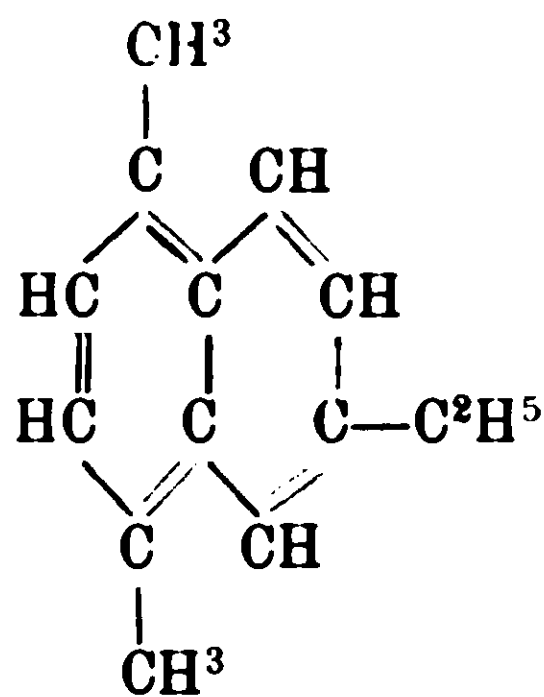
```
      CH3
       |
       C    CH2
     /  \\  /  \
   HC    C    CH2
   ||    |    |        CH3
   HC    C    C--CH<
     \  //\  //        COOH
       C    CH
       |
      CH3
```

Acidi biidro-santinici

```
      CH3
       |
       C    CH
     /  \\  /  \\
   HC    C    CH
   ||    |    |        CH3
   HC    C    C--CH<
     \  //\  //        COOH
       C    CH
       |
      CH3
```

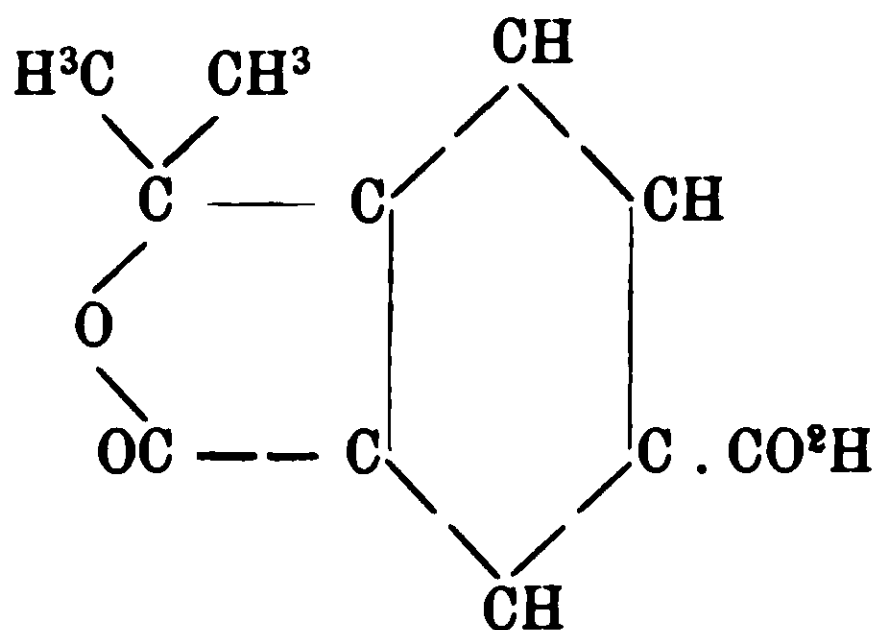
Acidi santinici

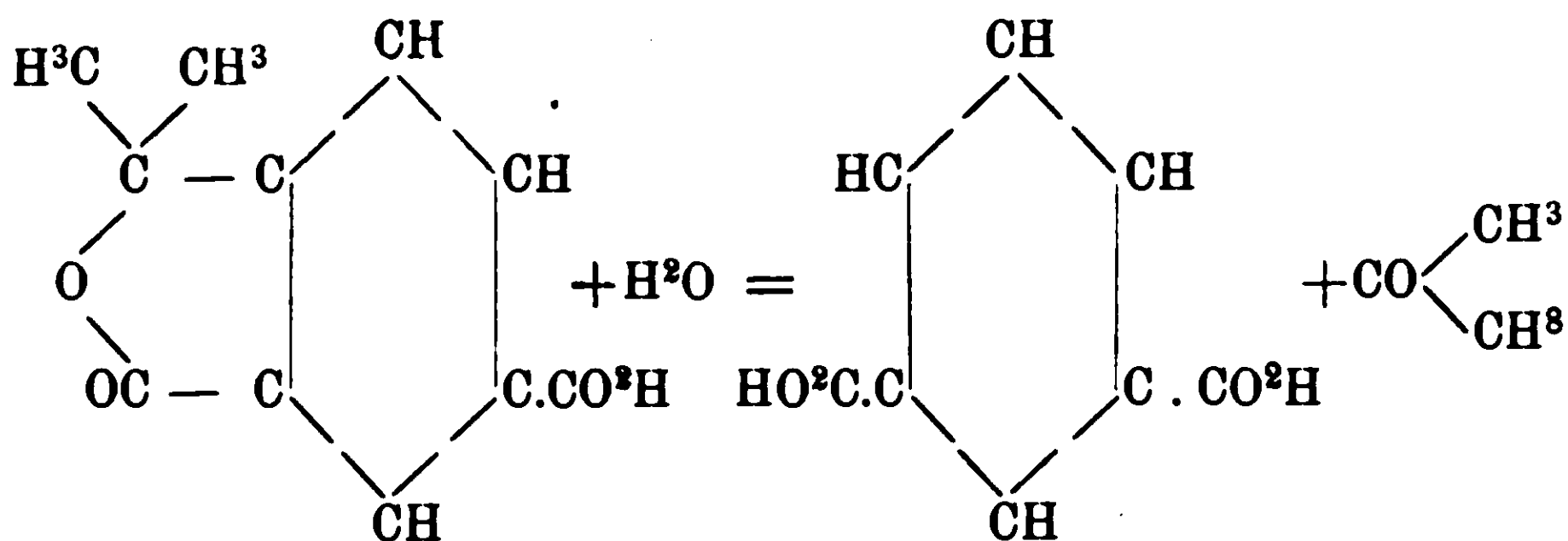
```
      CH3
       |
       C    CH2
     /  \\  /  \
   HC    C    CH2
   ||    |    |
   HC    C    C--C2H5
     \  //\  //
       C    CH
       |
      CH3
```

Biidro-dimetil-etilnaftalina

```
      CH3
       |
       C    CH
     /  \\  /  \\
   HC    C    CH
   ||    |    |
   HC    C    C--C2H5
     \  //\  //
       C    CH
       |
      CH3
```

Dimetil-etil-naftalina

Dopo i lavori sopra indicati il prof. Cannizzaro e P. Gucci [1] ripresero lo studio dell'acido fotosantonico e degli acidi deidrofotosantonici che ne derivano, affine di porre le loro formole e quelle della santonina in accordo coi nuovi fatti scoverti.

Ossidando i tre isomeri acidi deidrofotosantonici e l'idrocarburo $C^{15}H^{20}$, che i sali dei suddetti danno decomponendosi coll' idrato baritico, ottennero un derivato che dimostrarono essere l'acido dimetil-ftalid-carbonico

```
                        CH
H3C   CH3              /  \
   \ /                /    \
    C  ——  C /          \ CH
   /       |             |
  O        |             |       ,
   \       |             |
   OC ——   C \          / C . CO2H
              \        /
                  CH
```

il quale di fatto si scompone cogli alcali in acetone ed acido isoftalico secondo la seguente equazione :

```
                  CH                        CH
H3C   CH3        /  \                      /  \
   \ /          /    \                    /    \
    C  — C /          \ CH         HC /          \ CH
   /     |             |              |            |            CH3
  O      |             |   + H2O  =   |            |      + CO <
   \     |             |              |            |            CH3
   OC —  C \          / C.CO2H   HO2C.C \          / C . CO2H
            \        /                   \        /
                CH                           CH
```

Da ciò dedussero :

1° che nella trasformazione della santonina in acido fotosantonico si apre quell'anello naftalico contenente i due metili fissandosi gli elementi di una molecola d'acqua, per cui il CO cetonico diviene carbossile;

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1892, 2° sem., pag. 149 e Gazz. chim. italiana 1893, vol. XXIII, pag. 286.

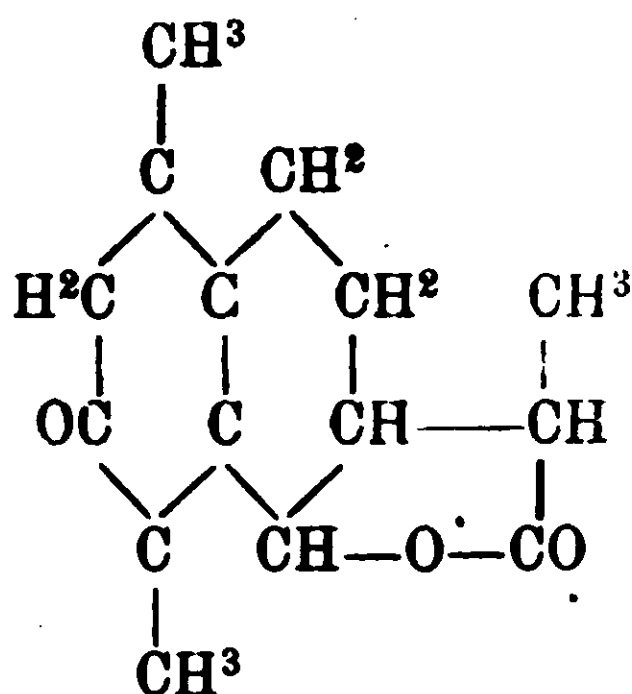
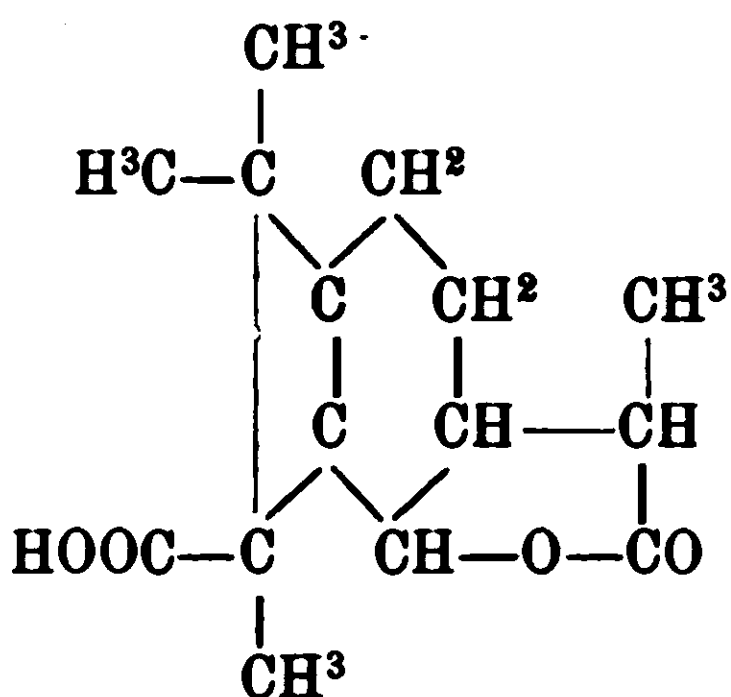
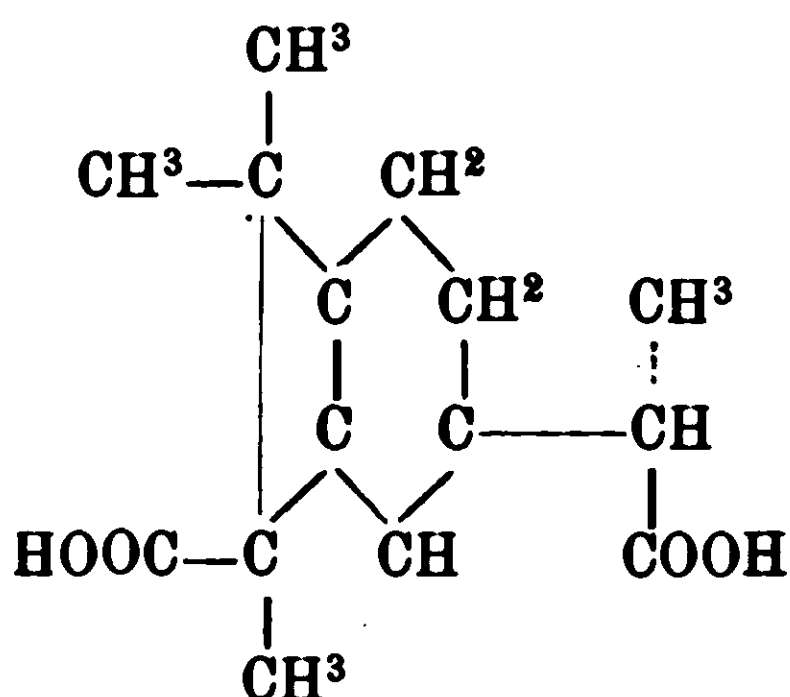
2° che in tale trasformazione rimane intatto l'altro anello aliciclico tetraidrogenato della santonina, il quale contiene la catena laterale propionica ed il legame lattonico;

3° che nella trasformazione dell'acido fotosantonico negli isomeri deidrofotosantonici per l'azione dell'acido cloridrico, in modo simile a quel che avviene nella trasformazione delle iposantonine negli acidi biidro-santinici, in definitiva si scioglie il legame lattonico per mezzo di due dei quattro atomi d'idrogeno aggiunti all'anello benzenico, il quale diviene perciò biidrogenato.

Dedussero altresì dalla formazione finale dell'acido isoftalico, la distanza tra il CO cetonico ed il punto d'inserzione della catena propionica nella santonina e perciò espressero la costituzione di questa e dei derivati acidi fotosantonico e deidro-fotosantonici colle seguenti formole :

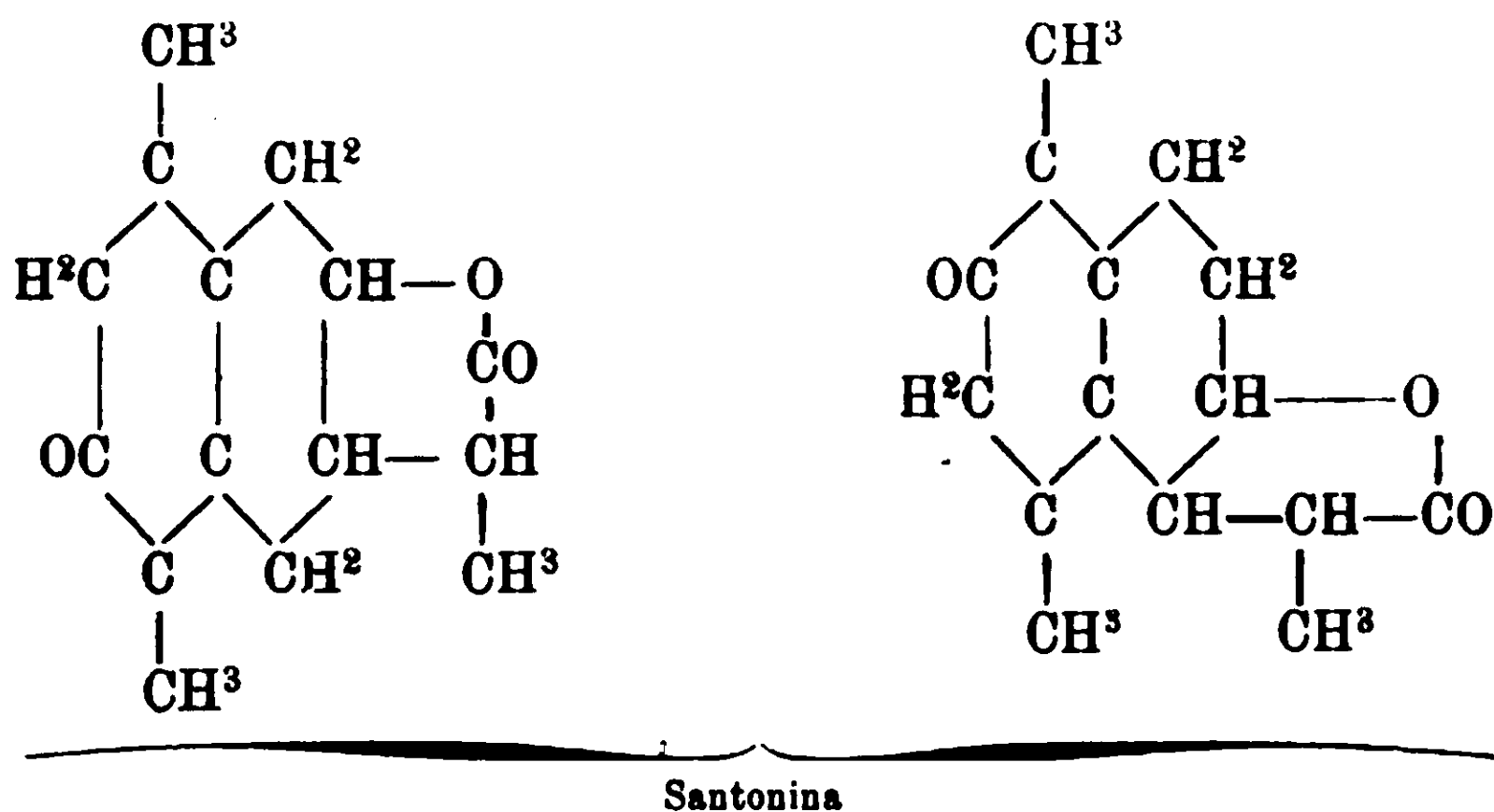
```
             CH3
             |
             C    CH2
           /   \ /   \
       H2C      C     CH2    CH3
        |       |      |      |
       OC       C     CH-----CH
           \  /   \  /        |
             C     CH--O-----CO
             |
             CH3
```

Santonina

```
       CH3                                  CH3
       |                                    |
 H3C---C    CH2                       CH3---C    CH2
       |\  /   \                            |\  /   \
       | C      CH2    CH3                  | C      CH2    CH3
       | |      |      |                    | |      |      :
       | C      CH-----CH                   | C      C------CH
       |/  \   /       |                    |/  \   /       |
HOOC---C    CH--O-----CO             HOOC---C    CH         COOH
       |                                    |
       CH3                                  CH3
```

Acido fotosantonico — Acidi deidrofotosantonici

Notarono però che dall'insieme dei fatti si poteva dedurre soltanto la distanza del CO e del punto d'inserzione della catena propionica, ma non l'assoluta loro posizione. Difatto le due seguenti

formole soddisfarebbero ugualmente alle conclusioni dedotte dalla esperienza :

```
       CH3                               CH3
        |                                 |
        C    CH2                          C    CH2
      /   \ /   \                       /   \ /   \
  H2C      C     CH—O               OC       C     CH2
   |       |     |   |               |       |     |
   |       |     |   CO             H2C      C     CH———O
   |       |     |   |                 \   /   \  /      |
  OC       C     CH— CH                  C      CH—CH—CO
     \   /   \  /    |                   |         |
       C      CH2    CH3                CH3       CH3
       |
      CH3
```

Santonina

Nel 1893 avendo dovuto preparare per incarico del prof. Cannizzaro una grande quantità di acido santonoso ed avendo trovato, che per tale preparazione facendo agire sulla santonina sciolta nell'acido cloridrico concentrato il cloruro stannoso [1] si ottengono risultati assai migliori di quelli ottenuti facendovi agire l'acido jodidrico ed il fosforo rosso; io volli studiare a parte l'azione del solo acido cloridrico fumante sulla santonina.

Il frutto di questo studio superò la mia aspettativa, avendomi condotto alla scoverta di nuovi ed importanti derivati della santonina e di fatti che chiariscono la trasformazione di essa e rimovono alcuni dubbî sulla sua costituzione [2].

Descriverò in questa Memoria tali risultati e richiamando, ove occorra, i fatti descritti dagli altri chimici ricordati.

[1] A. Andreocci, " Sulla riduzione della santonina ". Rend. R. Acc. Lincei (seduta 30 aprile 1893).

[2] A. Andreocci, " Sopra due nuovi isomeri della santonina e sopra due nuovi isomeri dell'acido santonoso ". Questa Gazzetta vol. XXIII, parte II, (1893), pag. 468. — " Sulla struttura degli acidi santonosi ". Rend. R. Acc. Lincei (seduta 20 gennajo 1895). — " Sugli acidi di-santonosi ". (Seduta 17 febbrajo 1895).— " Sulla trasformazione dell'acido desmotropo nell'acido levo-santonoso ". (Seduta 17 Marzo 1895).

PARTE SPERIMENTALE.

AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO E BROMIDRICO SULLA SANTONINA.

La santonina si discioglie a freddo negli acidi cloridrico e bromidrico concentrati dando soluzioni limpide e quasi scolorate, che per l'aggiunta di molt'acqua riprecipitano la santonina abbastanza pura, come lo dimostra la determinazione di potere rotatorio [1] fatta sul precipitato semplicemente lavato con acqua e seccato a 100°.

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per %	1,9488
Temperatura	9°
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$	— 7,35
Potere rotatorio specifico	—171,7

Hesse [2] trovò per la santonina disciolta nell' alcool a 97° per % $(\alpha)_D^{15°}$—173,6.

Le dette soluzioni acide di santonina invece lasciate a sè alla temperatura ordinaria per un tempo assai lungo; oppure riscaldate per qualche ora a 60° si colorano in giallo, che passa al bruno e poi depongono una sostanza cristallina che non ha più le proprietà della santonina, e che ho già descritto col nome di desmotroposantonina [3].

La santonina disciolta negli acidi cloridrico e bromidrico, presenta un potere rotatorio circa il doppio di quello che essa ha in

[1] Eccettuate alcune determinazioni di potere rotatorio che ho già pubblicato, fatte coll'apparecchio di Laurent goutilmente messo a mia disposizione dal Laboratorio chimico centrale delle Gabelle in Roma ho in seguito sempre adoperato l' apparecchio a penombra di Cornu, e come sorgente luminosa la luce monocromatica del sodio.

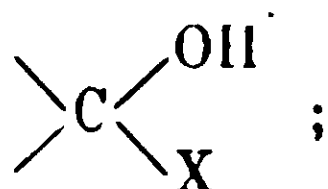
[2] Liebig's Ann. **176**, p. 125.

[3] Questa Gazzetta vol. XXIII (1893), parte II, pag. 469.

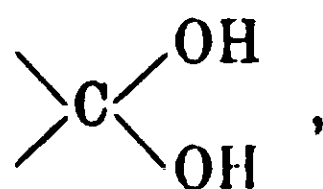
solventi neutri come l'alcool ed il cloroformio; ciò risulta dal seguente specchio :

Solvente	Concentrazione	Temperatura	Lunghezza del tubo	Deviazione osservata (α)D	Potere rotatorio specifico	Potere rotatorio molecolare	Osservazioni
Cloroformie	2,	15°	220	— 7,56	—171,8	—423	Hesse (Ann. 176, 125)
Alcool assoluto	1,3524	18°	200	— 4,48	—173,0	—426	Andreocci
„ a 97°	1,	15°	—	—	—173,6	—427	Hesse (idem)
„ „	2,	„	—	—	—174,0	—428	Hesse (idem)
„ 90°	2,	„	—	—	—175,4	—431	Hesse (idem)
„ 80°	2,	„	—	—	—176,5	—434	Hesse (idem)
„ „	2,	22°,5	—	—	—176,5	—434	Hesse (idem)
Acido cloridrico 38 %	2,46	10°	219,65	—18,37	—340	—836	Andreocci
„ „ „	1,23	„	„	— 9,17	—389,4	—885	Andreocci
„ bromidrico (D. 1,38)	2,46	28°	„	—18,72	—346,4	—852	Andreocci
„ „ „	6,6452	„	„	—50,27	—344,3	—847	Andreocci

È probabile che il notevole potere rotatorio presentato dalle soluzioni cloridrica o bromidrica di santonina derivi dall'addizione dell'idracido al CO cetonico della santonina, convertendolo nel gruppo

$$>C<^{OH}_{X} \quad ;$$

in tal caso diverrebbe asimmetrico un altro atomo di carbonio.

Quando la santonina è disciolta nell'alcool diluito per analogia si potrebbe ammettere che anche gli elementi dell'acqua si addizionano al CO cetonico convertendolo in

$$>C<^{OH}_{OH} \quad ,$$

e ciò spiegherebbe :

1° l'aumento piccolo ma progressivo del potere rotatorio delle soluzioni alcooliche man, mano, che si diluiscono con acqua, come risulta dal quadro sopra riportato;

2° la formazione dell'acido fotosantonico, che come nella parte storica ho rammentato, deriva dalla rottura dell' anello naftalico della santonica nel punto dove si trova il CO cetonico, per azione degli elementi dell'acqua.

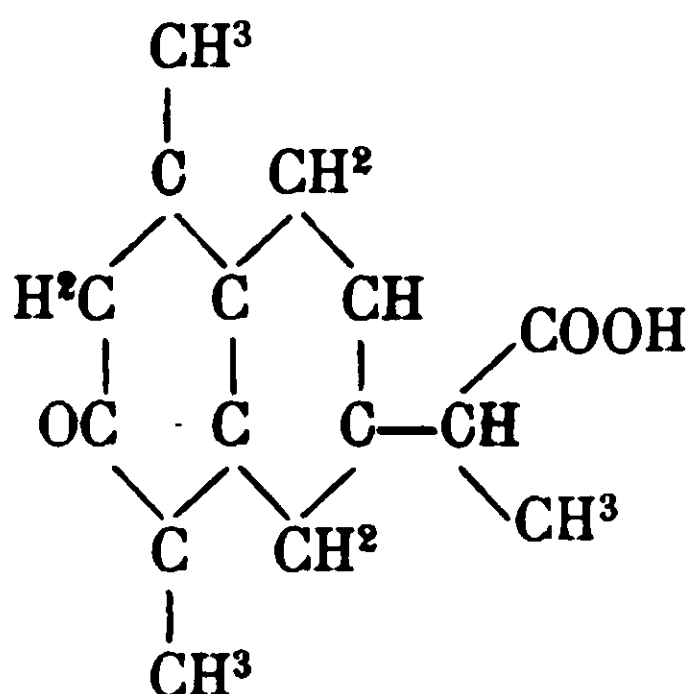
Non è però probabile che l' acqua e gli idracidi si addizionino sciogliendo il legame lattonico :

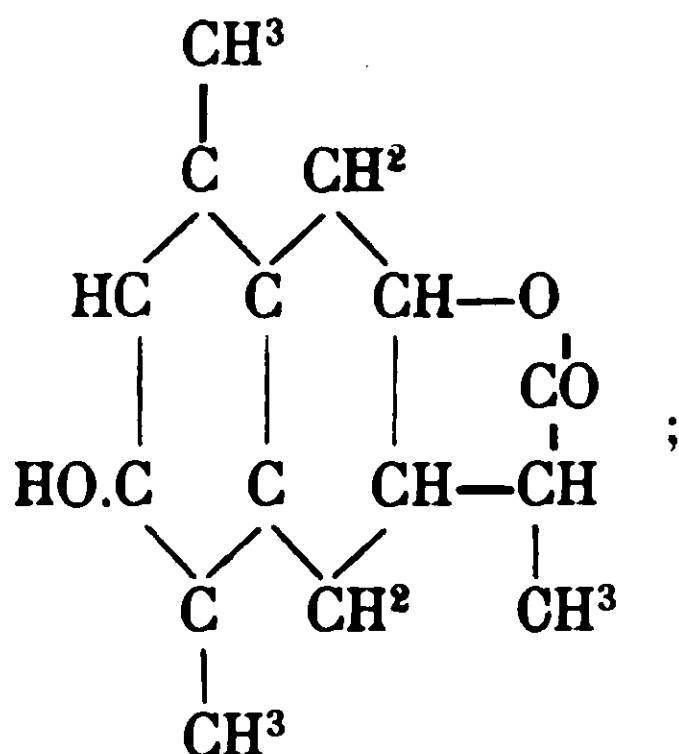
1° perchè nel caso dell' acqua, sopratutto, il potere rotatorio avrebbe dovuto diminuire in luogo di aumentare, dovendosi essere formato l'acido santoninico che ha un potere rotatorio di (—25,8;—26,5) molto minore della santonina —173° [1];

2° perchè se gli idracidi si addizionassero sul gruppo lattonico la santonina avrebbe probabilmente dovuto subire una trasformazione analoga a quella delle iposantonine, che si convertono

[1] Hesse (Liebig's Ann. 176, pag. 127) trovò per l'acido santoninico coll'alcool a 97 °/₀ $(\alpha)_D^{24,5} = -25,8$; coll'alcool a 80 °/₀ $(\alpha)_D^{22,5} - 26,5$. Da qoesti dati si potrebbe arguire che l'acqua aumenta anche il potere rotatorio dell'acido santoninico.

per azione dell'acido cloridrico negli acidi biidro-santinici [1]; ossia si sarebbe dovuto trasformare nell'acido

```
         CH3
          |
          C   CH2
        /   \ /  \
   H2C      C      CH       COOH
    |       |      |      /
   OC       C      C — CH
      \   /   \   /       \
        C      CH2          CH3
        |
        CH3
```

e non come avviene nella desmotroposantonina

```
         CH3
          |
          C   CH2
        /   \ /  \
    HC       C     CH — O
    |        |     |    |
    |        |     |    CO
    |        |     |    |
   HO.C      C     CH — CH      ;
       \   /   \  /      |
         C      CH2      CH3
         |
         CH3
```

3° perchè il potere rotatorio dell'acido santonico $C^{15}H^{20}O^{4}$, che ha il CO cetonico, ma non il legame lattonico, aumenta ancor più di quello della santonina per l'aggiunta dell' acqua, o per la pre-

(1) Gucci e Grassi Cristaldi. Questa Gazzetta vol. XXII, parte I, pag. 23

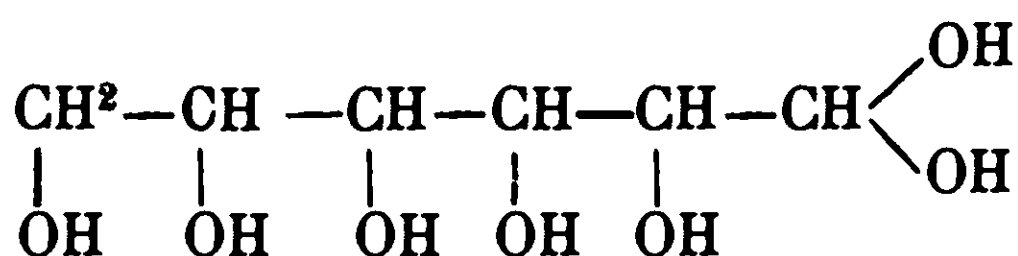
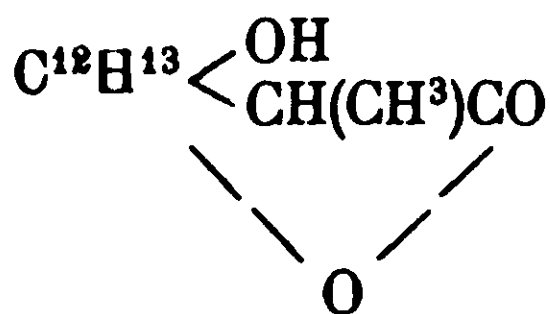
senza dell'acido cloridrico, come risulta dalle seguenti determinazioni da me eseguite con acido santonico purissimo :

Solvente	Concentrazione per %	Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{20°}$ con un tubo di mm. 219,65	Potere rotatorio	
			specifico	molecolare
Alcool assoluto	2,64	—2,44	— 42,1	—111
„ „ 90 % in vol.	2,64	—3,04	— 52,2	—138
„ „ 50 % „	1,32	—2,15	— 74,1	—196
Acido cloridrico 9,5 % in peso	0,66	—1,275	-- 87,9	—232
„ „ 19,0 „	1,32	—3,24	—111,7	—295
„ „ 26,6 „	2'64	—7,28	125,7	—332
„ „ 38,0 „	1,32	—4,015	138,5	—366
„ „ „ „	2,64	—8,04	138,7	—866

Questa spiegazione data per l'aumento del potere rotatorio della santonina e dell'acido santonico ha un appoggio sul fenomeno di birotazione presentato dal glucosio ([1]), che Jacobi ha dimostrato essere dovuto all'addizione di una molecola d'acqua al CO aldeidico, trasformando così il glucosio nell'alcool ettavalente:

$$\begin{array}{l} CH^2—CH—CH—CH—CH—CH\!<\!\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \\ \;|\qquad\;\;|\qquad\;|\qquad\;|\qquad\;| \\ OH\quad OH\quad OH\quad OH\quad OH \end{array}$$

DESMOTROPOSANTONINA.

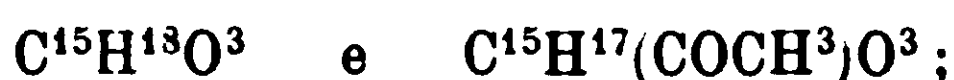
$$C^{12}H^{13}\!<\!\begin{array}{l}OH\\CH(CH^3)CO\end{array}\quad\text{(anello chiuso da } O\text{)}$$

L'acido cloridrico a freddo trasforma lentamente la santonina in

([1]) Il glucosio anidro sciolto in alcool assoluto ha per $(\alpha)_D$ un potere rotatorio di +106,4; mentre disciolto nell'acqua da qualche tempo $(\alpha)_D$ è +53,2, (Ann. Liebig's voi. 272, pag. 170.

un suo isomero, che già descrissi col nome di desmotroposantonina nella mia Memoria *Sopra due nuovi isomeri della santonina e due nuovi isomeri dell'acido santonoso* [1].

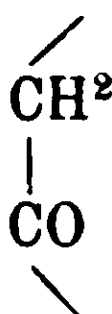
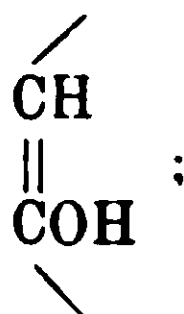
La desmotroposantonina differisce notevolmente dalla santonina, sia per i caratteri fisici, sia per il comportamento chimico, difatti:

1° è molto meno solubile nell'alcool, nell'acido acetico, nell'etere e nell'acqua bollente e fonde ad una temperatura molto più alta (260°) della santonina; tanto che per tali differenze si potrebbe sospettare essere un polimero; però il peso molecolare della desmotroposantonina e quello del suo derivato acetilico, corrispondono per le formolo più semplici

$$C^{15}H^{18}O^{3} \quad e \quad C^{15}H^{17}(COCH^{3})O^{3};$$

2° il potere rotatorio della desmotroposantonina in alcool assoluto è per $(\alpha)_D = +110°,3$, mentre quello della santonina è $-173°$;

3° La fenilidrazina e l'idrossilammina non hanno alcuna azione sul detto isomero, perchè non contiene più il CO cetonico della santonina, essendosi cangiata per desmotropia la coppia

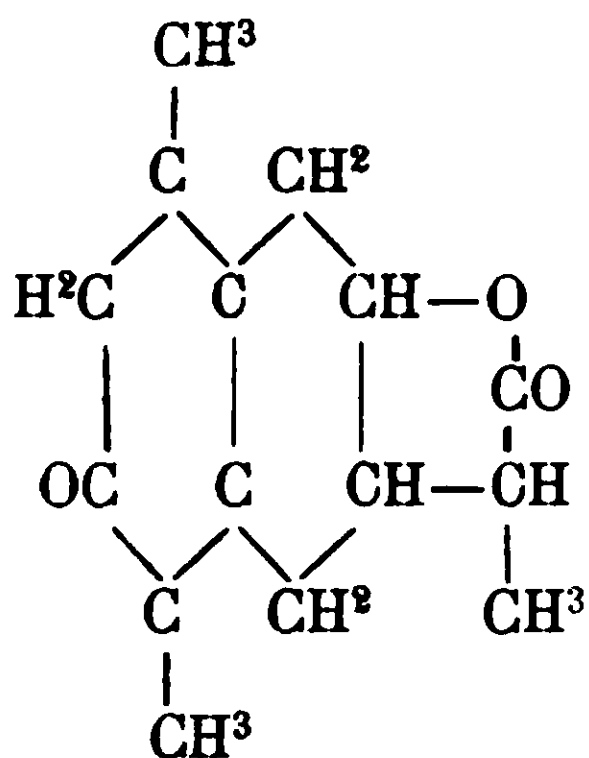
in

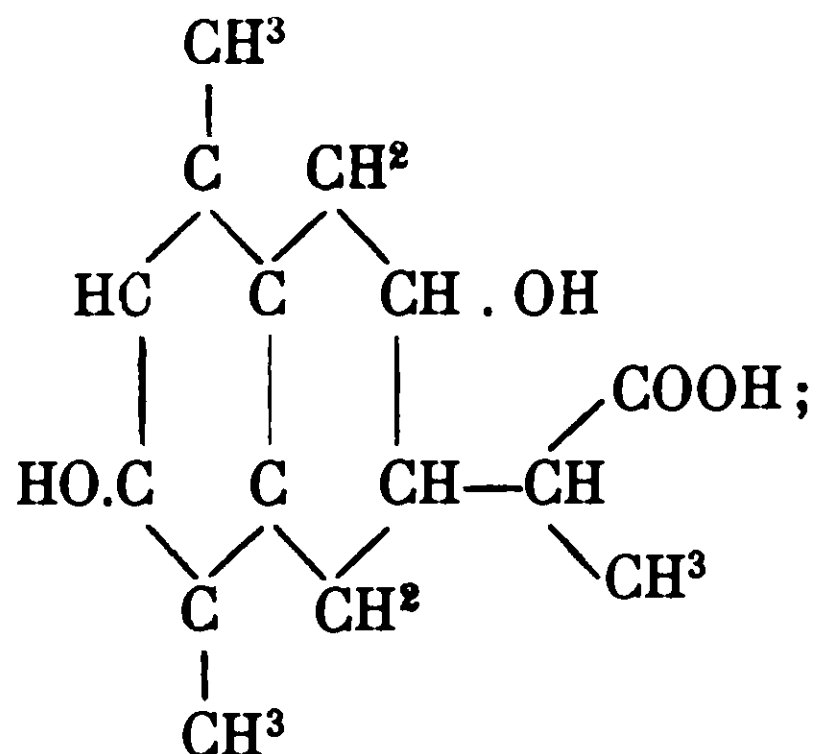
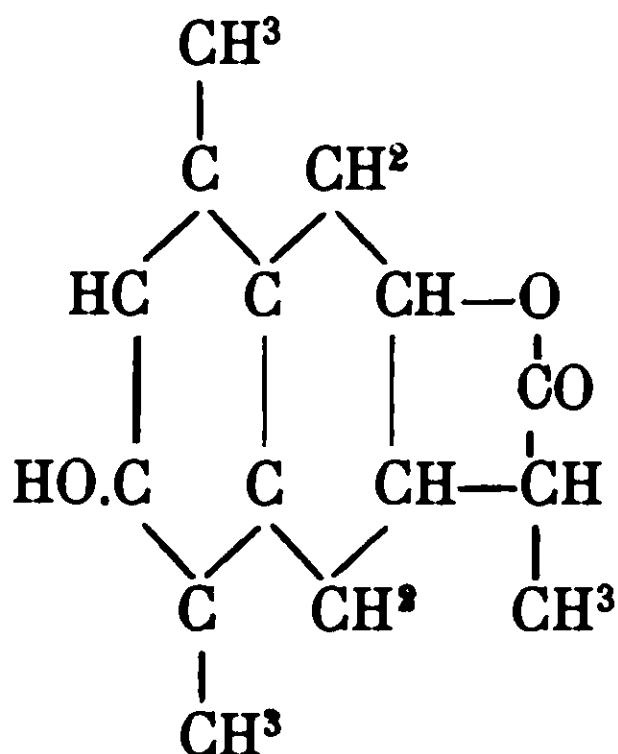
/
CH
||
COH ;
\

infatti la presenza del OH fenico vien dimostrata coi derivati: acetilico, metilico, etilico e benzilico, che facilmente si ottengono dalla desmotroposantonina.

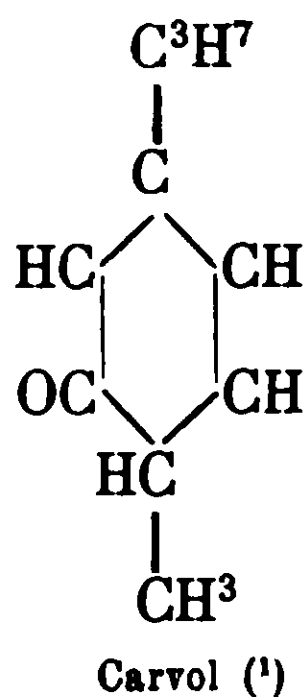
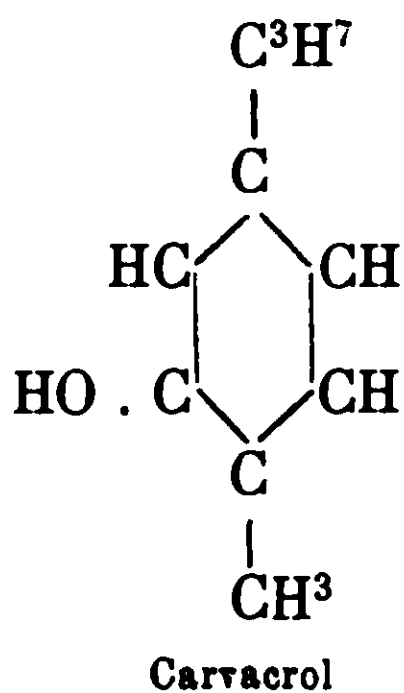
È questa come la santonina un lattone e l'ossiacido $C^{15}H^{20}O^{4}$ che gli corrisponde è anche più instabile dell'acido santoninico di Hesse.

[1] Questa Gazzetta vol. XXIII, parte II, pag. 469.

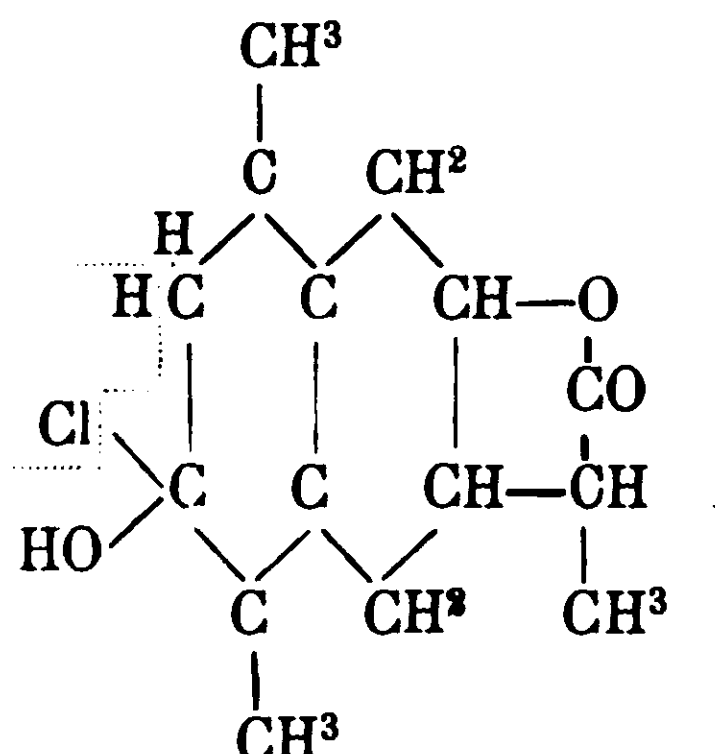
Partendo dalla formola adottata per la santonina

```
       CH3
        |
        C    CH2
      /   \  /   \
  H2C      C      CH—O
   |       |      |   |
   |       |      |   CO
   |       |      |   |
   OC      C      CH—CH
      \   /  \   /    |
        C     CH2     CH3
        |
       CH3
```

attribuii alla desmotroposantonina ed al suo ossiacido le seguenti strutture :

```
        CH3                              CH3
         |                                |
         C    CH2                         C    CH2
       /   \  /   \                     /   \  /   \
    HC      C      CH—O              HC      C      CH . OH
    |       |      |   |             |       |      |
    |       |      |   CO            |       |      |       ,COOH;
    |       |      |   |             |       |      |      /
  HO.C      C      CH—CH           HO.C      C      CH—CH
       \   /  \   /    |                \   /  \   /      \
         C     CH2     CH3                C     CH2         CH3
         |                                |
        CH3                              CH3
```

ritenni la desmotropo-santonina come la forma ossidrilica della santonina; analogamente al carvacrol che è la forma ossidrilica del carvol

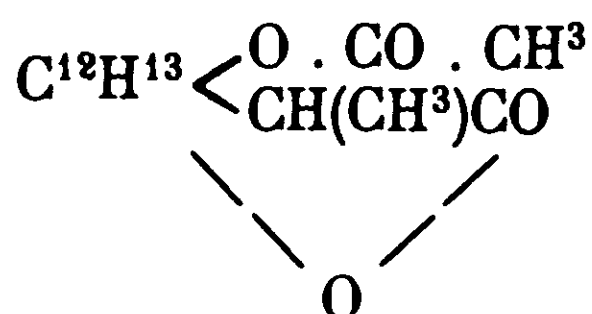
```
          C3H7                 C3H7
           |                    |
           C                    C
         /   \                /   \
      HC       CH          HC       CH
      |        |           |        |
  HO . C       CH          OC       CH
         \   /                \   /
           C                   HC
           |                    |
          CH3                  CH3
       Carvacrol             Carvol (1)
```

(1) Goldschmidt, Berl. Ber. 20, pag. 491.

Per spiegare la trasformazione della santonina nel suo isomero ritenni probabile la formazione del composto clorurato intermedio

```
              CH³
              |
              C   CH²
          H /  \  /  \
         H C    C     CH—O
           |    |     |   |
   Cl      |    |     |   CO
      \    |    |     |   |
        C       C     CH—CH
   HO /  \    /  \   /    |
           C      CH²     CH³
           |
           CH³
```
,

per addizione di una molecola di acido cloridrico al CO cetonico, che tale composto con acqua si dissocî rapidamente rigenerando la santonina e lentamente, in seno all'acido cloridrico che lo tiene disciolto, si decomponga nel modo indicato dalla formola, generando la desmotroposantonina. Si discende così dal tipo esaidronaftalina, al quale appartengono le strutture della santonina e del suddetto composto clorurato, al tipo tetraidro; poichè la desmotroposantonina deve considerarsi il lattone dell'acido tetraidro-ossidimetil-ossinaftil-propionico; mentre la santonina il lattone dell'acido esaidro-chetodimetil-ossinaftil-propionico.

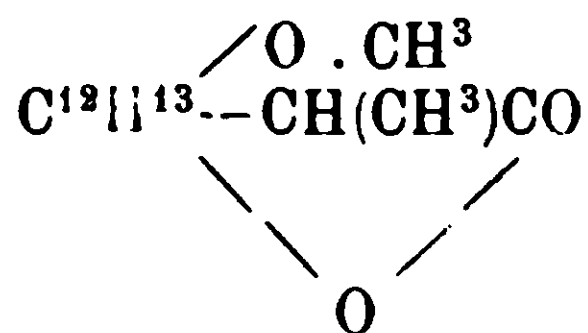
Infine il forte potere rotatorio delle soluzioni cloridrica e bromidrica di santonina, come ho già fatto rilevare, rende ancor più probabile l'esistenza di un composto alogenato intermedio fra la santonina ed il suo isomero desmotropico.

Descrissi nella Memoria sopra citata, l'acido desmotroposantoninico [1] come un ossiacido instabilissimo e l'acetil-desmotroposantonina [2] come una sostanza ben cristallizzata fusibile a 156^0, solubile nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico, la cui formola

```
           O . CO . CH³
C¹²H¹³ <
           CH(CH³)CO
       \          /
        \        /
            O
```

(1) Pag. 476.

(2) Pag. 475.

è confermata dall'analisi e dalla grandezza molecolare.—In seguito ho prepaiato i derivati metilico ed etilico e lo studente signor Nicola Castoro ha preparato quello benzilico.

Metildesmotroposantonina.

In 100 parti di alcool metilico anidro si disciolgono prima p. 2 di sodio e dopo aver raffreddato p. 10 di desmotropo-santonioa; infine si aggiungono p. 40 di joduro di metile lasciando compiere la reazione alla temperatura ordinaria.

Dopo circa 48 ore la metilazione è completa, il liquido diviene da alcalino neutro e talvolta leggermente acido ed il prodotto della reazione si depone in parte cristallizzato in lunghi aghi.

La metilazione potrebbe effettuarsi in pochissimo tempo, se si riscaldasse in apparecchio a ricadere e coll'aumento di pressione (76 em. di mercurio); però la metildesmotroposantonina si otterrebbe mescolata con una quantità del suo isomero, metil-iso-desmotropo-santonina, molto più grande di quella che si forma quando si effettua la reazione a freddo.

Distillato la più gran parte dell'alcool metilico, che trascina seco l'eccesso di joduro di metile, si decolora il residuo con qualche goccia di una soluzione d'anidride solforosa e coll'acqua si precipita il prodotto della reazione molle, vischioso e solubilissimo nell'etere che lo estrae completamente dal liquido. Se invece si attende qualche tempo il precipitato diviene duro e molto meno solubile nell'etere.

Svaporando l'etere si depone la metildesmotroposantonina ben cristallizzata; mentre nell'etere resta il suo isomero, metil-iso-desmotropo-santonina, inquinato da materie vischiose che ne rendono assai difficile la cristallizzazione.

La metildesmotroposantonina si presenta in lunghi aghi aciculari fusibili a 152-153^0, è quasi insolubile nell'acqua, è solubile più a caldo che a freddo nell'alcool e nell'etere.

Dai seguenti dati analitici risulta che la sua composizione corrisponde per la formola

$$C^{16}H^{20}O^{3} \; .$$

Gr. 0,2335 di sostanza, seccata a 100^0, diedero gr. 0,6291 di CO^2 e gr. 0,1694 di H^2O.

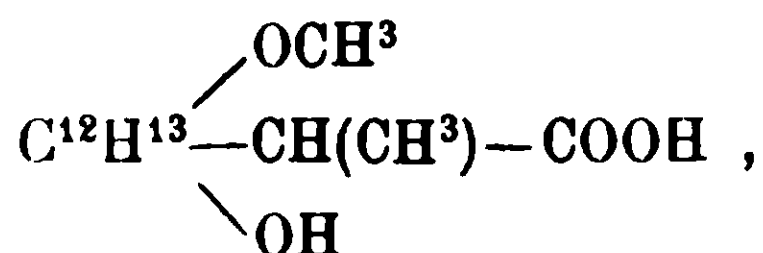
	calcolato	trovato
C	73,84	73,48
H	7,70	7,85

Essa devia a destra il piano della luce polarizzata ed il suo potere rotatorio risulta dai seguenti dati :

Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione per $^0/_0$		1,7180
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{27^0}$		+ 3,47
Potere rotatorio	specifico	+ 91,9
	molecolare	+239,

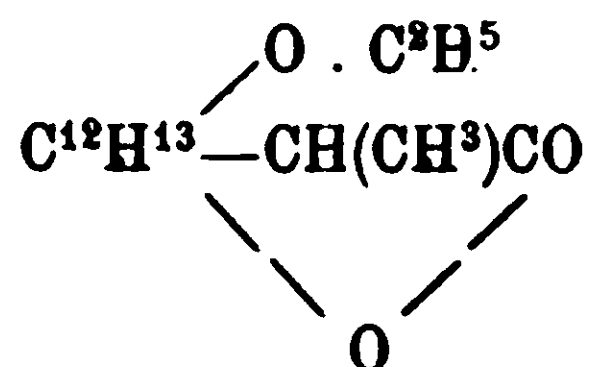
La metildestropo-santonina non si discioglie a freddo nelle soluzioni degli idrati alcalini ed alcalini-terrosi come la desmotroposantonina, poichè mentre questa forma il composto metallico per sostituzione dell'idrogeno del suo ossidrile fenico, la metildesmotroposantonina si comporta invece come l'etere di un fenol, che non viene facilmente decomposto dagli alcali.

Però dopo un lungo riscaldamento all'ebollizione si discioglie nelle dette soluzioni alcaline trasformandosi nel sale dell'acido metildesmotropo-santoninico

$$C^{12}H^{13}\begin{cases} OCH^3 \\ CH(CH^3)-COOH \\ OH \end{cases} ,$$

il quale essendo pochissimo stabile perde acqua e si converte nella metil-desmotroposantonina dalla quale deriva.

L'acido jodidrico bollente, a 127^0, distacca il metile dall'ossigeno

fenico; ma non si riottiene la desmotroposantonina, perchè essa immediatamente subisce l'azione riducente di quest'acido.

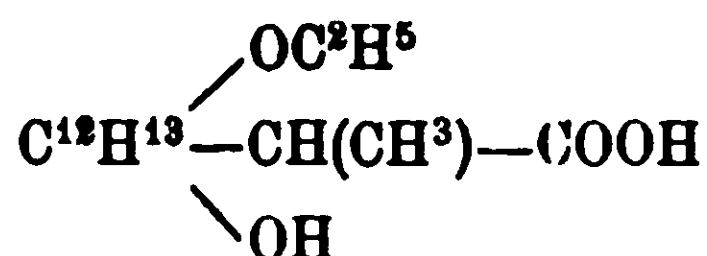
Etil-desmotropo-santonina

L'etil-desmotropo-santonina si prepara e si purifica collo stesso metodo indicato per la metil-desmotropo-santonina. Anche per essa è necessario che la reazione si compia alla temperatura ordinaria, poichè a caldo si forma una maggior quantità dell'isomero etil-iso-desmotroposantonina, la di cui formazione dipende dalla trasformazione parziale della desmotropo-santonina nell'iso-desmotropo-santonina per azione dell'etilato sodico. Se si riscalda infatti in apparecchio a ricadere e sotto pressione parti 1 di desmotroposantonina sciolta in p. 20 di una soluzione alcoolica di etilato sodico, ottenuta con p. 0,2 di sodio, si depone lentamente l'isodesmotropo-santoninato sodico che deve essere raccolto rapidamente su filtro, compresso fra mattoni assorbenti entro un essiccatore e quindi disciolto in acqua per precipitare coll'acido cloridrico l'iso-desmotroposantonina.

Identificai l'isodesmotroposantonina coll'esame dei caratteri fisici: punto di fusione, solubilità e potere rotatorio e riducendola, con acido e polvere di zinco, nell'acido levo-santonoso, che pure identificai coll'esame delle proprietà più caratteristiche.

Però la trasformazione della desmotropo-santonina nel suo isomero coll'etilato sodico non è completa, poichè nella soluzione alcoolica resta una grande quantità di desmotropo-santoninato sodico.

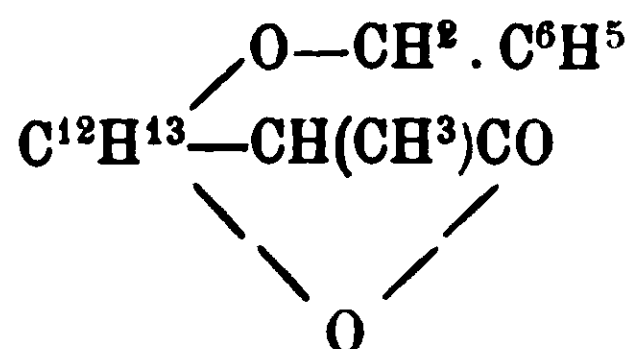
La separazione dell'etil-desmotropo-santonina dal suo isomero è molto facile; disciogliendo il prodotto della reazione in etere od in alcool bollente, per raffreddamento si depone la più gran parte dell'etil-desmotropo-santonina ben cristallizzata, mentre un'altra porzione cristallizza per svaporamento del solvente; l'isomero resta come una materia vischiosa, solubilissima nell'etere e nell'alcool, e che talvolta richiede un paio di mesi prima di cristallizzare.

L' etil-desmotroposantonina cristallizza in lunghi aghi lucenti, fusibili a 168°, solubili molto più a caldo che a freddo nell'etere, alcool, acido acetico ed etere acetico. È insolubile a freddo nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini e vi si discioglie però, con estrema lentezza, all' ebollizione, trasformandosi nei sali dell'ossiacido

$$C^{12}H^{13}\begin{cases} OC^2H^5 \\ -CH(CH^3)-COOH \\ OH \end{cases}$$

etil-desmotropo-santoninico, che è pochissimo stabile, poichè appena messo in libertà si converte immediatamente nel suo lattone.

L'etil-desmotropo-santonina devia a destra il piano della luce polarizzata; il suo potere rotatorio determinato in alcool assoluto risulta dal seguente specchio :

		I.	II.
Concentrazione per $^0/_0$		1,0464	1,2300
Lunghezza del tubo in mm.		219,65	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{28°}$		+ 2,62	+ 3,086
Potere rotatorio	specifico	+114	+114,2
	molecolare	+312	+313

Benzil-desmotropo-santonina

Fu preparata dallo studente N. Castoro in questo laboratorio, per azione dell' etilato sodico e cloruro di benzile a freddo sulla desmotropo-santonina.

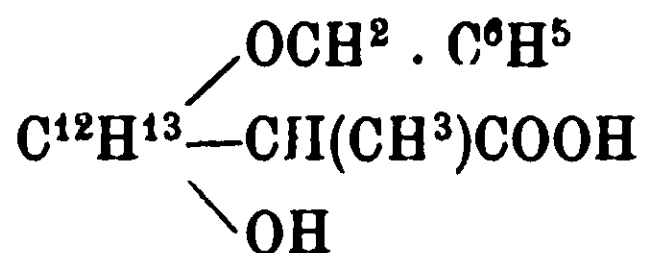
Cristallizza in lunghi aghi lucenti fusibili a 182°, solubili più a caldo che a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubili nell'acqua.

Il potere rotatorio di questa sostanza, risulta dai seguenti dati:

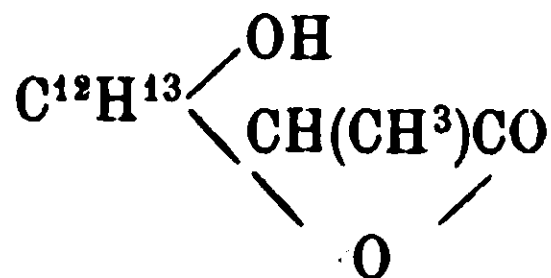
Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione per °/₀		0,204
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$		+ 0,46
Potere rotatorio	specifico	+102,6
	molecolare	+345

Questi valori però sono approssimativi non avendo potuto adoperare una soluzione più concentrata essendo la solubilità a freddo del benzil-composto piccolissima.

La benzil-desmotroposantonina è insolubile negli idrati alcalini a freddo, mentre si discioglie nelle soluzioni bollenti trasformandosi nel sale dell'acido benzil-desmotropo-santoninico

$$C^{12}H^{13}\begin{cases} OCH^2 . C^6H^5 \\ CH(CH^3)COOH \\ OH \end{cases}$$

Quest' acido essendo meno solubile nell' acqua degli altri acidi desmotropo-santoninici, si precipita per mezzo di un acido minerale e lavato con acqua si conserva. È solubile nel carbonato sodico. Bollito nell'acqua si trasforma nella benzil-desmotropo-santonina.

Iso-desmotropo-santonina

$$C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)CO \\ \quad \diagdown \; O \; \diagup \end{cases}$$

Nella mia Memoria precedente " *Sopra due nuovi isomeri della santonina e due nuovi isomeri dell'acido santonoso* „ descrissi in qual modo si trasformi nettamente la desmotropo-santonina nell'iso-desmotropo per azione dell'idrato potassico a 200° [1]; ed in questa Memoria

[1] Gazz. chim. ital. vol. XXIII, parte II, pag. 483.

ho già fatto rilevare come tale trasformazione avviene parzialmente, ad una temperatura vicino a 100°, per azione dell'etilato sodico.

L'isodesmotropo-santonina si purifica facilmente cristallizzandola prima dall'alcool e poi dal cloroformio; cristallizza in aghi fusibili a 187-188° con leggera scomposizione; è più solubile a caldo che a freddo nell'alcool, acido acetico, etere acetico e cloroformio; poco solubile nell'etere e nell'acqua bollente.

Il suo potere rotatorio determinato in alcool assoluto risulta dal seguente specchio (1):

		I.	II.
Concentrazione per %		1,3204	2,8184
Lunghezza del tubo in mm.		219,65	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{28°}$		+ 3,706	+ 8,03
Potere rotatorio	specifico	+127,9	+129,7
	molecolare	+315	+319

L'isodesmotropo-santonina è più attiva della desmotropo-santonioa, ma deviano entrambe il piano della luce polarizzata a destra; infatti per la prima il valore medio di $(\alpha)_D$ è = + 128,8 per quest'ultima è + 110,3.

L'iso-desmotropo contiene anch'essa l'ossidrile fenico in luogo del CO cetenico della santonina, perciò non reagisce nè colla fenilidrazina, nè coll'idrossilammina, ed invece forma facilmente i derivati: acetilico, metilico, etilico e benzilico che hanno tutti i caratteri degli eteri fenolici; contiene inoltre il gruppo lattonico come la santonina, poichè essa ed i suoi eteri metilico, etilico ecc. per azione degli idrati alcalini si trasformano nei sali degli ossiacidi corrispondenti, i quali liberi sono pochissimo stabili e anche alla temperatura ordinaria eliminano una molecola d'acqua e si trasformano nel lattone da cui provenivano. Insomma il comportamento chimico della isodesmotropo-santonina è perfettamente analogo a quello della desmotropo-santonina; però queste due sostanze ed i loro derivati differiscono notevolmente nei caratteri

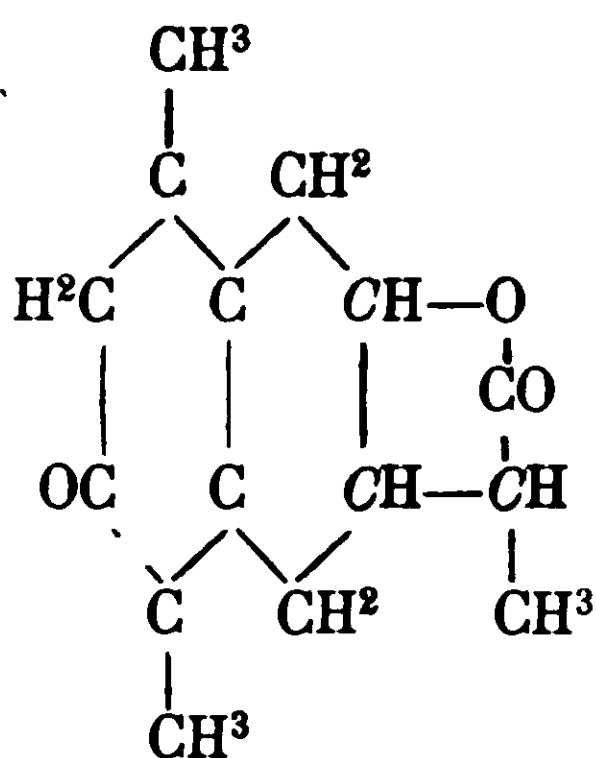
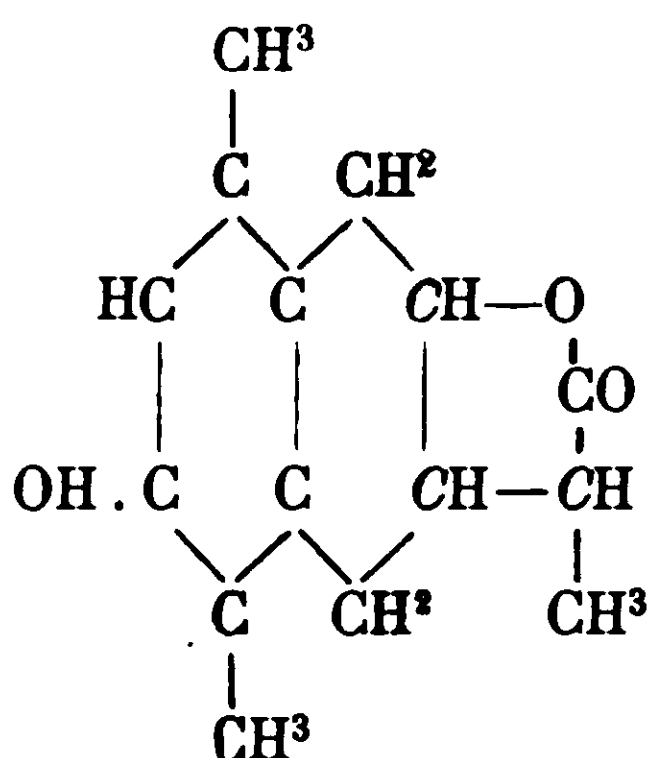
(1) La prima determinazione, già pubblicata, fu fatta con un campione purificato per ripetute cristallizzazioni dall' alcool; la seconda con un campione purificato anche per cristallizzazione dal cloroformio.

fisici; difatti i composti desmotropo sono meno solubili, fondono ad una temperatura più alta ed hanno un potere rotatorio più debole del loro isomero isodesmotropo, come risulta nel quadro posto infine della presente Memoria.

Probabilmente l' isomeria delle due santonine desmotropiche dipende soltanto da una diversa configurazione nello spazio della loro molecola; mentre nel piano non possono essere rappresentate che con una medesima struttura.

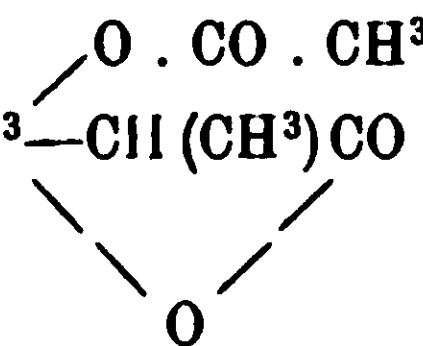
Credo qui opportuno rammentare che trattando la santonina coll'idrato potassico, nelle stesse condizioni che permettono di convertire la desmotropo-santonina nel suo isomero, potei trasformarla nettamente in acido santonico ([1]).

Ora, è forse possibile che vi sia qualche relazione fra l'isomeria dell' acido santonico col santoninico di Hesse e quella delle due desmotropo-santonine, o meglio quella dei loro due ossiacidi corrispondenti; anche perchè l' acido isodesmotropo-santoninico è un po' meno instabile dell'acido desmotroposantoninico.

Siccome la formola di struttura adottata per la santonina e quella che serve a rappresentare le due desmotroposantonine

```
          CH3                              CH3
           |                                |
           C   CH2                          C   CH2
          / \ /  \                         / \ /  \
     H2C    C     CH—O              HC     C     CH—O
      |     |     |   |              |     |     |   |
      |     |     |   CO             |     |     |   CO
      |     |     |   |              |     |     |   |
     OC     C     CH—CH          OH.C     C     CH—CH
       \   / \   /    |                \   / \   /    |
         C    CH2    CH3                 C    CH2    CH3
         |                               |
        CH3                             CH3

       Santonina                  Desmotroposantonina
```

contengono entrambe tre atomi di carbonio asimmetrici sarebbe, per lo meno per ora, molto azzardato volere rappresentare nello spazio la struttura dei sopra ricordati isomeri.

Il punto di fusione della desmotropo-santonina così elevato (260°)

([1]) L'acido santonico fu preparato da Cannizzaro e Sestini (Gazz. chim. ital. vol. III, pag. 241) por l'azione prolungata della barite sulla santonina.

la debole solubilità in tutti i solventi mi ha fatto dubitare che essa fosse, od un *polimero*, od un *racemo parziale;* ossia un racemo risultante dall'unione di due molecole attive per compensazione di uno, o due, dei tre atomi di carbonio asimmetrici. Ho dovuto abbandonare l'idea di un polimero, poichè la grandezza molecolare ([1]) corrisponde per la formola semplice $C^{15}H^{18}O^{3}$, il che però non esclude la probabilità di un *racemo parziale,* essendo i racemi in soluzione sempre dissociati nei loro due componenti attivi.

La formazione della desmotroposantonina per opera dell'acido cloridrico concentrato, appoggerebbe quest'ultima probabilità; poichè esso è uno degli agenti più adatti per trasformare le sostanze otticamente attive nei loro racemi.

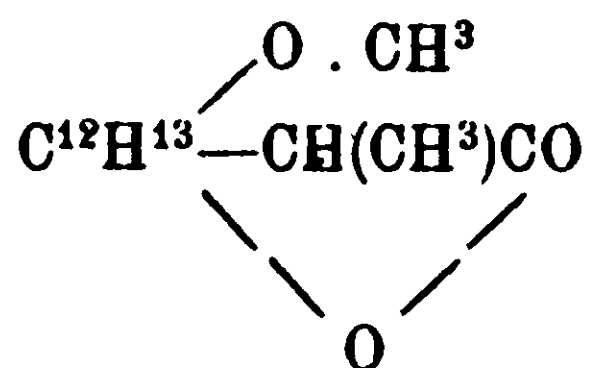
Mi riserbo pertanto ritornare su questo argomento; per ora intendo avere esposto questa ipotesi con il massimo riserbo.

L'*acido iso-desmotropo-santoninico* $C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ -CH(CH^{3})COOH \\ OH \end{cases}$ fu già da me descritto nella mia memoria più volte citata ([2]), per un acido un po' più stabile del suo isomero desmotropo-santoninico, ma meno stabile dell'acido santoninico di Hesse; ritenni che probabilmente la stabilità di questi ossiacidi dipende dalla maggiore o minore solubilità nell'acqua del loro lattone; infatti la desmotroposantonina è meno solubile dell'iso-desmotropo e questa alla sua volta un po' meno solubile della santonina.

L'*acetil-iso-desmotropo-santonina* $C^{12}H^{13}\begin{cases} O\,.\,CO\,.\,CH^{3} \\ -CH(CH^{3})CO \\ \diagdown\;O\;\diagup \end{cases}$ fu anche essa già descritta ([3]); si presenta in piccoli prismi lucenti fusibili a 154°.

In seguito sono stati preparati da me i derivati metilico ed etilico e dal signor Castoro Nicola il derivato benzilico.

([1]) Loco citato, pag. 471.
([2]) Pag. 486.
([3]) Pag. 485.

Metil-iso-desmotropo-santonina

Preparai la metil–iso–desmotropo–santonina nel modo seguente: Si disciolgono in parti 100 di alcool metilico assoluto, parti 2 di sodio, quindi parti 10 di iso-desmotropo santonina e parti 40 di joduro di metile; si riscalda in apparecchio a ricadere coll'aumento di un' atmosfera di pressione per un paio di ore circa. Quando la reazione è compiuta il liquido da alcalino è diventato neutro e talvolta leggermente acido.

Si distilla la più gran parte dell'alcool, che trascina l'eccesso di joduro di metile; si decolora il residuo con poche goccie di una soluzione di anidride solforosa, e si precipita con acqua una sostanza vischiosa, che si estrae con etere. Dalla soluzione eterea per evaporazione si depone il miscuglio di metil-iso-desmotropo, di metildesmotropo e di una sostanza, in piccolissima quantità, che fonde al di là di 200°, e che si separa facilmente per la sua pochissima solubilità nell'etere; mentre la separazione dei due isomeri è molto più difficile, sia perchè sono presso a poco nelle stesse proporzioni e sia per la loro quasi uguale solubilità nei solventi. Son però riuscito a separarli disciogliendo il miscuglio nell'alcool etilico diluito (75 %) e bollente e quindi sorvegliando attentamente la cristallizzazione. Sul primo si depone l'iso-metil-desmotropo cristallizzata in mammelloni bianchi, poi il suo isomero in piccoli prismi trasparenti; concentrando tornano prima a deporsi i mammelloni e poi i prismi.

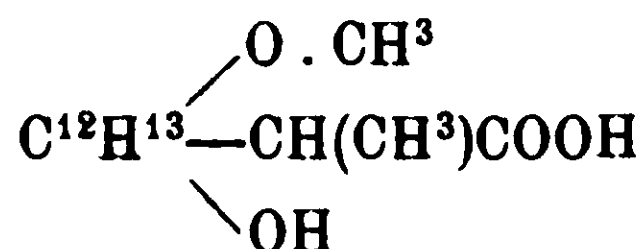
I due isomeri così separati non sono ancora perfettamente puri e devono essere di nuovo cristallizzati frazionatamente; sono puri quando la metil-iso-desmotropo-santonina fonde a 111-112° e la metil-desmotropo fonde a 152-153°.

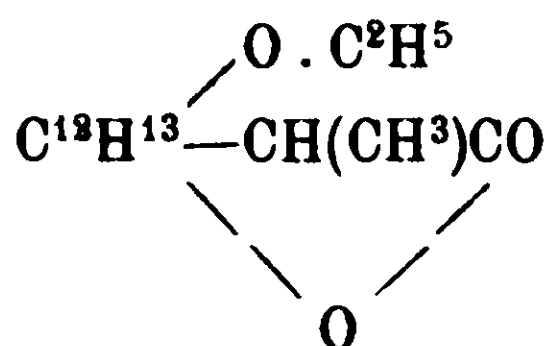
La metil-iso-desmotropo-santonina cristallizza in aghi riuniti in mammelloni, è solubile negli alcool etilico e metilico, nell' etere, nel cloroformio, nell'etere acetico, ed è insolubile nell'acqua.

Il suo potere rotatorio risulta dai seguenti dati :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per $^0/_0$	3,8036
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{27°}$	+ 9,88
Potere rotatorio specifico	+118,2
Potere rotatorio molecolare	+301

È insolubile a freddo nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini, però si discioglie lentamente in quelle bollenti, formando i sali dell'acido metil-iso-desmotropo-santoninico

$$C^{12}H^{13}\begin{cases} O\,.\,CH^3 \\ CH(CH^3)COOH \\ OH \end{cases}$$

che come tutti gli altri ossiacidi desmotropiei è pochissimo stabile, appena si mette in libertà elimina una molecola d'acqua e si ritrasforma nella metil-iso-desmotroposantonina.

Etil-iso-desmotropo-santonina

L'etil-iso-desmotropo-santonina si forma sempre insieme al suo isomero etil-desmotropo impiegando, sia la desmotropo-santonina, sia la iso-desmotropo-santonina.

La formazione dei suddetti due isomeri dalla desmotropo-santonina si spiega facilmente perchè, come ho già dimostrato, questa sostanza per azione del solo etilato sodico si trasforma in parte nella iso-desmotroposantonina; mentre la formazione dei due isomeri etilati da quest' ultima santonina, può attribuirsi, o ad una sua trasformazione parziale nella desmotroposantonina, oppure che l'etil-iso-desmotropo-santonina si cangi nel suo isomero.

Intendo di ricercare le condizioni e le cause che determinano i passaggi dalla serie desmotropo a quella iso e viceversa, poichè spero con tali ricerche di trovare dei fatti che rischiarino la stereoisomeria delle due santonine desmotropiche.

Preparai la iso-etil-desmotropo-santonina nel modo seguente:

Si discioglie in una soluzione alcoolica bollente di etilato sodico l'isodesmotroposantonina, poi si raffredda, si aggiunge il joduro di etile e si riscalda per 2 ore in apparecchio a ricadere e sotto pressione.

Si distilla l'alcool e l'eccesso di joduro d'etile, si decolora il residuo con anidride solforosa, coll'acqua si separa una materia oleosa che si estrae con etere. Per evaporazione dell'etere si depone una piccola quantità di etil-desmotropo-santonina, che cristallizza in aghi fusibile a 166°; mentre l'iso-composto resta vischioso per lungo tempo e talvolta dopo uno, o due mesi cristallizza in grossi prismi fusibili a 82°, solubilissimi nell'etere, nell'alcool, nel cloroformio, meno solubili nella ligroina, quasi insolubili nell'acqua e polverizzati nell'oscurità sono fosforescenti.

La forma cristallina dell'etil-iso-desmotropo-santonina fu studiata nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma, dall'egregio dottor Luigi Brugnatelli, al quale sento il dovere di esprimere la mia gratitudine.

Ecco i risultati che egli gentilmente mi ha comunicato:

I cristalli studiati furono ottenuti da una miscela di alcool ed etere. Hanno abito prismatico secondo [001] e sono tabulari secondo $\{010\}$. Appartengono al gruppo emimorfo del sistema monoclino.

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,2718 : 1 : 0,2556$$
$$\beta = 80^{\circ},20'$$

$$(010) : (110) = 75^{\circ}$$
$$(001) : (110) = 80^{\circ},40'$$
$$(110) : (111) = 40^{\circ},59'.$$

Forme osservate: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{0\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

I cristalli presentano quasi sempre la combinazione $\{001\}$, $\{110\}$,

$\{111\}$, $\{010\}$, $\{0\bar{1}0\}$ alle quali qualche volta si aggiunge $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ e solo raramente $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Nelle prove piroelettriche si osservò che per raffreddamento sulle facce [010] si deposita il minio (*polo analogo*) e su quelle $\{0\bar{1}0\}$, lo solfo (*polo antilogo*).

Sfaldatura perfetta secondo $\{100\}$.

Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{010\}$. La bisettrice acuta è nell'angolo ottuso β e fa con [001] un angolo di circa 52° (luce media). Angolo degli assi ottici piccolissime; dispersione degli assi molto forte $\rho < v$; doppia rifrazione energica e positiva.

Il potere rotatorio della etil-iso-desmotropcsantonina risulta dai seguenti dati :

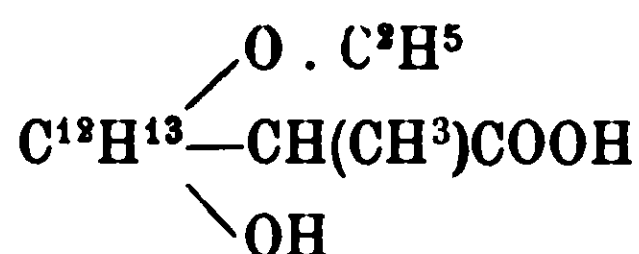
		I.	II.
Solvente		Alcool ass.	Alcool ass.
Concentrazione per $^0/_0$		5,1312	6,0480
Lunghezza del tubo in mm.		219,65	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ $^{27°}$		+ 14,57	+ 17,22
Potere rotatorio	specifico	+129,3	+129,6
	molecolare	+355	+355

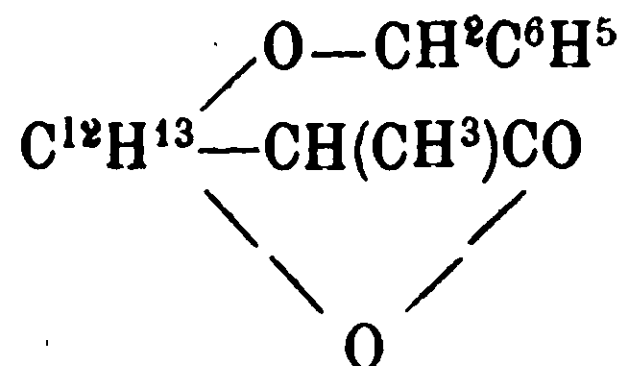
La sua composizione corrisponde per la formola $C^{17}H^{22}O^3$, infatti:

Sostanza, seccata nel vuoto, gr. 0,2246; H^2O gr. 0,1696; CO^2 gr. 0,6135.

	calcolato	trovato
C	74,45	74,50
H	8,03	8,39

È anch'essa insolubile nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini ed alcalini-terrosi a freddo, a caldo però vi si discioglie formando i sali dell'acido

$$C^{12}H^{13}\begin{cases} O \,.\, C^2H^5 \\ CH(CH^3)COOH \\ OH \end{cases}$$

che libero è pochissimo stabile, poichè eliminando acqua si ritrasforma nell'etil-iso-desmotropo-santonina.

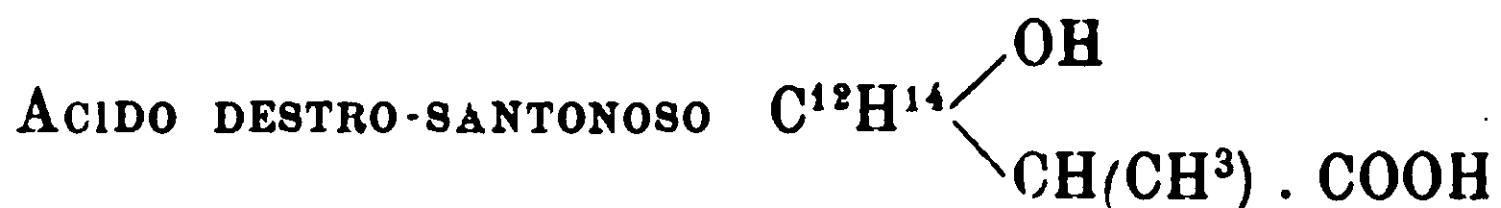
Benzil-iso-desmotropo-santonina

Fu preparata dallo studente N. Castoro, per azione del cloruro di benzile e dell'etilato sodico sulla iso-desmotropo-santonina, riscaldando in apparecchio a ricadere.

Cristallizza in piccoli aghi fusibili a 82^0, solubili nell'etere e nell'alcool.

L'analisi confermò la sua formola.

Ho determinato il potere rotatorio di questa sostanza il quale risulta dai seguenti dati :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$	2,0872
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ $^{21^\circ}$	+ 6,26
Potere rotatorio { specifico	+136,5
Potere rotatorio { molecolare	+459.

Riduzione della santonina.

L'acido destro-santonoso fu ottenuto per la prima volta da Cannizzaro e Carnelutti per azione dell'acido jodidrico (127^0) e fosforo rosso sulla santonina (1). Dovendo io prepararne una grande quantità, trovai che questo metodo era poco pratico, sia dal lato economico, sia per le lunghe manipolazioni necessarie per la purificazione del prodotto e sia ancora per il meschino rendimento; allora credei opportuno cercare qualche altro mezzo di riduzione e provai l'azione del cloruro stannoso e stagno sulla soluzione cloridrica di santonina. I risultati ottenuti furono soddisfacentissimi,

(1) Gazz. chim. Ital. vol. XII, pag. 393.

poichè la sontonina si trasforma completamente a freddo nell'acido destro-santonoso, che richiede una sola cristallizzazione dall'alcool per divenire purissimo, non essendo inquinato dagli acidi vischiosi che si formano insieme al santonoso, quando si usa l'acido jodidrico ed il fosforo rosso.

La soluzione cloridrica di cloruro stannoso può servire per un numero infinito di preparazioni; anzi si va sempre più arricchendo del sale stannoso, e soltanto richiede di essere riportata alla medesima concentrazione e saturata di acido cloridrico gassoso ogni volta chè si riadopera.

Ecco il metodo che mi ha servito a preparare circa 6 chilogrammi di acido santonoso :

Si discioglie a freddo un chilogramma di santonina polverizzata (entro una grande bottiglia della capacità di 10 litri) in 5 litri di acido cloridrico fumante (densità 1,18) esente di ferro; effettuata la soluzione, si aggiungono litri 2,500 di una soluzione acquosa di cloruro stannoso (corrispondente a Kgr. 1,250 di stagno) saturata di gas acido cloridrico alla temperatura ordinaria ; s' introducono poi nel recipiente gr. 500 di stagno in verga disponendolo in modo che il liquido per tutta la sua altezza sia in contatto col metallo e si lascia compiere la reazione in ambiente oscuro e fresco, nel quale la temperatura oscilli intorno ai 15°, avendo cura di rimescolare il liquido almeno due volte al giorno.

Dopo due ore incomincia a separarsi l' acido santonoso cristallizzato e quasi scolorato, la di cui quantità va sempre più aumentando sino al decimo giorno ; allora la reazione è completa ; si filtra la poltiglia su filtro d' amianto, si lava con acido cloridrico concentrato sinchè una goccia del filtrato non intorbida più l'acqua.

Si serba la soluzione stannosa filtrata per un'altra preparazione e l'acido santonoso si lava con acqua per eliminare l' acido cloridrico e si dissecca a 100°.

L'acido santonoso così ottenuto è abbastanza puro, si discioglie completamente nelle soluzioni fredde di carbonato sodico e fonde a 178-179° con una cristallizzazione o dall' alcool o dall'etere diviene purissimo e fonde a 179-180°.

Tenendo conto della piccola quantità di sostanza che resta sciolta nella soluzione cloridrica di cloruro stannoso, il rendimento può dirsi teoretico.

Alcune volte si forma una piccola quantità di acido isosantonoso inattivo (già ottenuto da Cannizzaro e Carnelutti [1]) che si concentra nei residui della cristallizzazione dell'acido destro-santonoso.

La riduzione della santonina avviene secondo l'equazione seguente:

$$C^{15}H^{18}O^{3} + SnCl^{2} + 2HCl = C^{15}H^{20}O^{3} + SnCl^{4}.$$

Il cloruro stannico impedirebbe il proseguire della reazione se non si trovasse presente lo stagno che lo ritrasforma in cloruro stannoso.

Ho voluto confermare la purezza dell'acido destro-santonoso così ottenuto e la sua identità con quello preparato da Cannizzaro e Carnelutti [2] prima analizzandolo, poi controllandone tutte le sue propietà fisiche e quelle del suo etere etilico, infatti:

Gr. 0,1942 di acido santonoso seccato a 100° diedero gr. 0,5180 di CO^2 e gr. 0,1401 di H^2O.

	calcolato per $C^{15}H^{20}O^{3}$	trovato
C	72,58	72,74
H	8,06	8,02

L' acido santonoso cristallizza in aghetti, distilla inalterato fra 200 e 260° alla pressione di 5 mm. di mercurio; mentre alla pressione ordinaria distilla solo una piccola parte inalterata; fonde a 179-180°, è solubilissimo nell' alcool e nell' etere, poco nell'acqua bollente e pochissimo in quella fredda.

Il potere rotatorio risulta dai seguenti dati:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per %	5,0235
Lunghezza del tubo in mm.	200
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ 18°	+ 7,53
Potere rotatorio specifico	+ 74,9

La media delle determinazioni fatte, pure in alcool, coll' acido destro-santonoso da Cannizzaro e Carnelutti è per $(\alpha)_D{}^{20} = +74,6$.

[1] Loco citato, pag. 400.

[2] Loco citato, pag. 393, 400.

Ho anche determinato la grandezza molecolare dell'acido destro-santonoso, proveniente dalla riduzione della santonina con cloruro stannoso, col metodo crioscopico:

		Teoretico
Concentrazione della soluzione	2,59	
Abbassamento del punto di congelamento	0°,38	
Coefficiente di abbassamento	0°,1467	
Costante per l'acido acetico	36,37	39
Peso molecolare	266	248

Riduzione della santonina collo stagno a caldo.

Octoidro-para-dimetil-etil-naftalina $C^{10}H^{13}(CH^3)^2C^2H^5$.

Ho fatto anche reagire lo stagno sulla santonina sciolta in acido cloridrico, all'ebollizione.

Quantunque la riduzione avvenga rapidamente, questo metodo non è consigliabile per preparare l' acido destro-santonoso; perchè insieme a quest' acido ed a un poco di acido santonoso inattivo si formano notevoli quantità di altri acidi vischiosi, come quando si riduce coll'acido jodidrico.

Però, avendo notato durante l' ebollizione un lento sviluppo di anidride carbonica, e contemporaneamente la formazione di un olio, che distillava coi vapori della soluzione cloridrica e ricadeva col condensarsi di questi, ho ridotto a caldo, più volte, la santonina collo stagno, modificando le condizioni e le proporzioni delle sosostanze reagenti. Ecco il metodo col quale ho ottenuto per l'olio il miglior rendimento:

Entro palloni della capacità di litri cinque, ai quali si può adattare a smeriglio un refrigerante ascendente, si disciolgono gr. 250 di santonina in litri 2,5 di acido cloridrico concentrato; si aggiungono grammi 400 di stagno in verghe e grammi 2,5 di cloruro rameico, che rende più rapido l'attacco dello stagno e si riscalda all'ebollizione su bagno di sabbia, o a fiamma diretta per circa 10 ore. L'acido santonoso si separa vischioso; si svolge anidride carbonica, insieme ai vapori condensati, ricade l'olio che infine della operazione si raccoglie distillando una parte del liquido. Da un

chilogramma di santonina così trattata ho ottenuto gr. 20 di olio; invece dall'azione del cloruro stannoso già formato e stagno sulla soluzione cloridrica di santonina ho ottenuto piccolissime quantità di olio, e l'acido santonoso però con miglior rendimento e meno impuro.

Ho cercato di purificare l'olio suddetto come segue:

1° L'olio distillato in corrente di vapore, lavato con carbonato sodico e seccato contiene cloro, ma in così piccola quantità che non corrisponde nemmeno a quella di un possibile composto monoclorurato; infatti:

Gr. 0,4730 di olio danno gr. 0,0761 di AgCl, che corrispondono al 3,98 % di cloro.

2° Distillato alla pressione ordinaria bolle fra 250 e 270°, svolgendo acido cloridrico, poi bollito a ricadere per tre ore, sinchè non svolge più sensibilmente vapori acidi, distilla fra 251° e 265°.

3° Lasciato in contatto dell'idrato potassico fuso e fatto bollire a ricadere altre tre ore distilla fra 248 e 260° e contiene cloro come risulta dalla seguente determinazione fatta sulla frazione più grande bollente fra 248°,5 e 251°.

Gr. 0,4676 di olio danno gr. 0,0090 di AgCl che corrispondono a 0,47 per % di cloro.

4° Con l'ebollizione sul sodio per due ore l'olio perde ogni traccia di cloro e distilla tutto in un grado fra 247 e 248°; ma non è ancora purissimo, come risulta dalla prima combustione; però migliora dopo un prolungato riscaldamento a ricadere sul sodio, come risulta dalle altre due combustioni:

I. gr. 0,3233 di olio bollito per 2 ore sul sodio, danno gr. 0,9404 di CO^2 e gr. 0,2949 di H^2O.

II. gr. 0,2236 di olio bollito per 4 ore sul sodio, danno gr. 0,7139 di CO^2 e gr. 0,2461 di H^2O.

III. gr. 0,2245 di olio bollito per 12 ore sul sodio danno gr. 0,7191 di CO^2 e gr. 0,2489 di H^2O.

Da questi dati per la composizione centesimale dell'idrocarburo si otteugono i seguenti numeri:

	I.	II.	III.
C	86,97	87,07	87,36
H	12,18	12,23	12,32
Totale	90,15	99,30	99,68

Ho insistito facendo bollire l'idrocarburo altre 12 ore sul sodio e frazionandolo in due porzioni: l'una bollente da 247^0 a 247^0,5 e l'altra da 247^0,5 a 248^0. Però l'analisi della prima frazione non dà risultati più esatti, infatti :

IV. gr. 0,2207 d'idrocarburo danno gr. 0,7064 di CO^2 e gr. 0,2424 di H^2O.

Queste quantità corrispondono alla seguente composizione centesimale :

C	87,25
H	12,20
Totale	99,45

Ho di nuovo frazionato tutto l'idrocarburo rimasto, e colla porzione intermedia bollente fra 247^0,4 e 247^0,8, ho determinato la densità di vapore, col metodo di Meyer, in atmosfera di idrogeno e riscaldando coi vapori di difenilammina, come risulta dal seguente specchietto :

Peso della sostanza	gr.	0,0715
Volume di idrogeno spostato	cc.	8,5
Temperatura	gradi	13,2
Pressione (corr.)	mm.	754,3
Densità riferita all'H = 1		100
Peso molecolare		200

Da queste esperienze ed analisi si deduce :

1° Lo stagno in presenza di acido cloridrico riduce facilmente la santonina in acido santonoso e parzialmente converte quest'acido, oppure direttamente la santonina in un idrocarburo.

2° L'idrocarburo si deve addizionare, per lo meno parzialmente, ad una molecola di acido cloridrico trasformandosi in un composto clorurato, più idrogenato, poco stabile, che si dissocia in gran parte distillato alla pressione ordinaria ed anche in corrente di vapore, come risulta dalla prima determinazione di cloro, che bollito per qualche tempo a ricadere perde quasi tutto il cloro sotto forma di acido cloridrico e che col sodio infine elimina le ultime tracce di cloro. Il composto clorurato deve bollire ad una tempe-

ratura più alta dell'idrocarburo, poichè il loro miscuglio bolle fra 250 e 270°; mentre l'idrocarburo a 247-248°.

3° L'idrocarburo così ottenuto non è purissimo, quantunque bolla in un grado e sia perfettamente limpido ed incoloro; forse è inquinato da piccolissime quantità di una sostanza ossigenata, alla quale si deve probabilmente l'odore di menta che esso possiede. Tale impurezza non si può eliminare frazionando il liquido, viene soltanto ritenuta in parte dal sodio per una prolungata ebollizione a ricadere, come risulta dalle prime tre combustioni; mentre la quarta combustione mostra che l'impurezza inquina maggiormente la frazione dell'idrocarburo bollente da 247° e 247°,5.

4° I valori ottenuti dalla terza combustione e dalla determinazione della densità di vapore della frazione bollente da 247°,4 a 247°,8, sono sufficienti, come vedremo, per stabilire la formola dell'idrocarburo; intanto essi si accordano colle formole possibili $C^{15}H^{26}$ e $C^{14}H^{24}$ e non con le altre $C^{15}H^{24}$ e $C^{14}H^{22}$, pure possibili, come risulta dal seguente specchietto:

	Calcolato per				Trovato
	$C^{15}H^{24}$	$C^{14}H^{22}$	$C^{15}H^{26}$	$C^{14}H^{24}$	
Carbonio.	88,23	88,42	87,38	87,50	87,36
Idrogeno.	11,77	11,58	12,62	12,50	12,32
Peso molecolare . . .	204	190	206	192	200

Considerando, poi, che la formazione dell'idrocarburo e del suo composto d'addizione coll'acido cloridrico avviene contemporaneamente allo sviluppo di anidride carbonica, e che la santonina e l'acido santonoso sono composti a 15 atomi di carbonio, si deve necessariamente attribuire all'idrocarburo la formola $C^{14}H^{24}$ e non l'altra $C^{15}H^{26}$; poichè adottando questa si dovrebbe ammettere la trasformazione del carbossile della catena propionica nel gruppo metile, cosa poco probabile, anche per la natura del riducente e le condizioni della reazione. Inoltre non si dovrebbe tener conto dello sviluppo di anidride carbonica, che deve provenire evidentemente

dal distacco del carbossile per azione dell'acido cloridrico su quella parte di acido santonoso, o di santonina, che si trasforma in idrocarburo; tanto più che il volume dell'anidride carbonica raccolta crrisponde a circa una molecola, per ogni molecola d'idrocarburo formatosi.

5° L'idrocarburo derivando dalla santonina deve probabilmente essere una para-dimetil-etil-octoidro-naftalina; il labile composto clorurato forse una para-dimetil-etil-decaidro-cloro-naftalina e la loro formazione potrebbe esprimersi nel modo seguente:

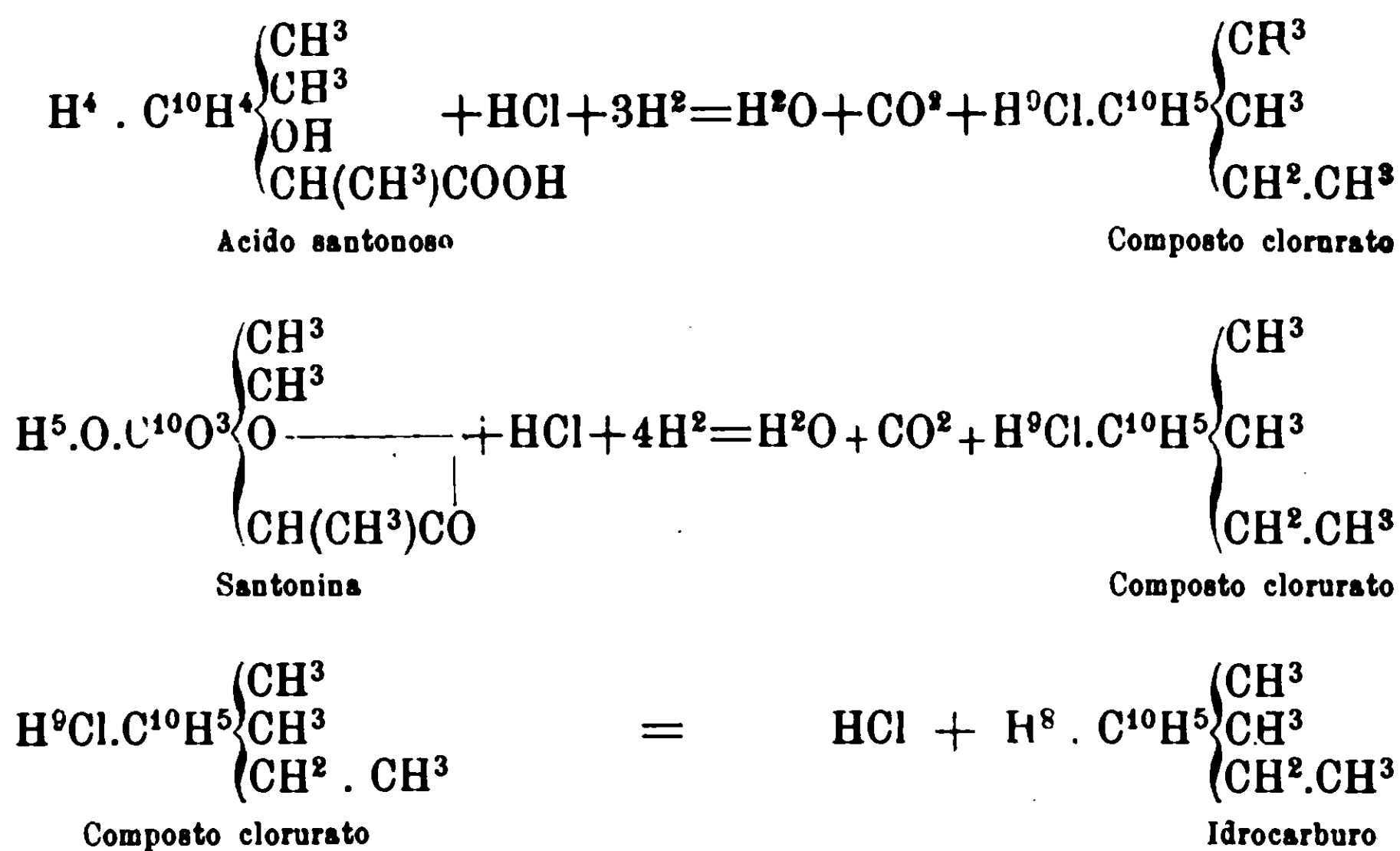
$$H^4 . C^{10}H^4\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\OH\\CH(CH^3)COOH\end{array}\right. + HCl + 3H^2 = H^2O + CO^2 + H^9Cl.C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^2.CH^3\end{array}\right.$$

Acido santonoso — Composto clorurato

$$H^5.O.C^{10}O^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\O\text{———}\\ |\\CH(CH^3)CO\end{array}\right. + HCl + 4H^2 = H^2O + CO^2 + H^9Cl.C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^2.CH^3\end{array}\right.$$

Santonina — Composto clorurato

$$H^9Cl.C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^2 . CH^3\end{array}\right. = HCl + H^8 . C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^2.CH^3\end{array}\right.$$

Composto clorurato — Idrocarburo

L'idrocarburo può essere rappresentato in un piano con una delle sette possibili formule di struttura per le quali l'idrogeno additivo del nucleo che porta l'etile è distribuito in tutte ugualmente, come è distribuito nella santonina e negli acidi santonosi; mentre nel nucleo bimetilato, gli altri 4 atomi d'idrogeno aggiunti sono distribuiti differentemente.

Il probabile composto clorurato sarebbe il derivato di una naftalina completamente idrogenata.

Lo studio dell'idrocarburo e del composto clorurato ha una certa importanza, perchè una volta stabilita indiscutibilmente la loro struttura dalla santonina si sarebbero così ottenuti derivati in tutte le serie, dal tipo naftalina al più idrogenato, cioè al tipo decaidro; come risulta dal seguente specchio, col quale credo opportuno rammentarne i principali rappresentanti.

Tipo naftalina $C^{10}H^{8}$.

Para-dimetil-naftalina	$C^{10}H^{6}(CH^{3})^{2}$
" " -naftol	$C^{10}H^{5} . OH . (CH^{3})^{2}$
" " -naftilammina	$C^{10}H^{5} . NH^{2} . (CH^{3})^{2}$
" " -etil-naftalina	$C^{10}H^{5}(CH^{3})^{2} . C^{2}H^{5}$
Acidi paradimetil-isopropion-naftoici, od acidi santinici	$C^{10}H^{5}(CH^{3})^{2} . CH\begin{cases} CH^{3} \\ COOH \end{cases}$

Tipo biidro-naftalina $H^{2} . C^{10}H^{8}$

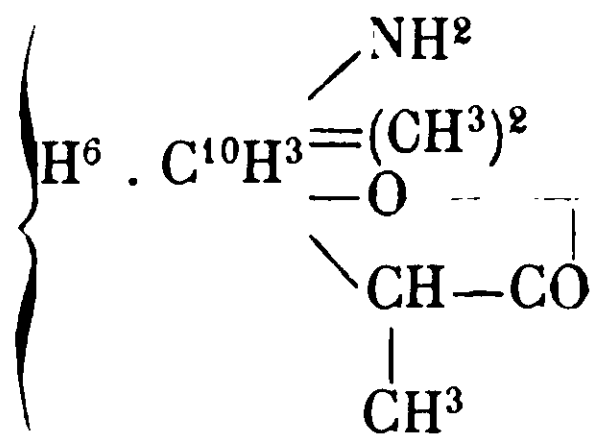
Biidro-paradimetil-naftol	$H^{2} . C^{10}H^{5} . OH . (CH^{3})^{2}$
" " " -etil-naftalina ?	$H^{2} . C^{10}H^{5}(CH^{3})^{2} . C^{2}H^{5}$
Acidi biidro-paradimetil-isopropion-naftoici, od acidi biidro-santinici	$H^{2} . C^{10}H^{5}(CH^{3})^{2} . CH\begin{cases} CH^{3} \\ COOH \end{cases}$

Tipo tetraidro-naftalina $H^{4} . C^{10}H^{8}$.

Acidi tetraidro-ossiparadimetil-isopropion-naftoici, od acidi santonosi	$H^{4} . C^{10}H^{4}\begin{cases} OH \\ =(CH^{3})^{2} \\ CH\begin{cases} CH^{3} \\ COOH \end{cases} \end{cases}$
Lattoni degli acidi tetraidro-paradimetil-ossi-isopropion-naftoici, od iposantonine	$H^{4} . C^{10}H^{4}\begin{cases} =(CH^{3})^{2} \\ -O- \\ CH(CH^{3})-CO \end{cases}$ (O—CO legati)
Lattoni degli acidi tetraidro-ossiparadimetil-ossi-isopropion-naftoici, o desmotroposantonine	$H^{4} . C^{10}H^{3}\begin{cases} OH \\ =(CH^{3})^{2} \\ -O- \\ CH(CH^{3})-CO \end{cases}$ (O—CO legati)

Tipo esaidro-naftalina $H^{6} . C^{10}H^{8}$.

Lattone dell'acido esaidro-cheto-paradimetil-ossi-isopropion-naftoico, o santonina	$H^{5}.O.C^{10}H^{3}\begin{cases} =(CH^{3})^{2} \\ -O- \\ CH(CH^{3})-CO \end{cases}$ (O—CO legati)

Santoninammina $H^6 . C^{10}H^3 \begin{cases} NH^2 \\ =(CH^3)^2 \\ -O - - \\ CH-CO \\ | \\ CH^3 \end{cases}$

Tipo octoidro-naftalina $H^8 . C^{10}H^8$.

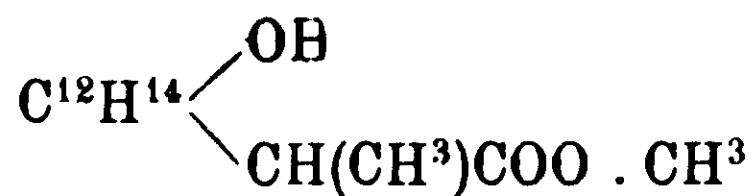
Octoidro-paradimetil-etil-naftalina $H^8 . C^{10}H^5 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ C^2H^5 \end{cases}$

Tipo decaidro-naftalina $H^{10} . C^{10}H^8$.

Cloro-decaidro-paradimetil-etil-naftalina ? $H^9Cl . C^{10}H^5 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ C^2H^5 ? \end{cases}$

DERIVATI DELL'ACIDO DESTRO-SANTONOSO.

Destro-santonito metilico

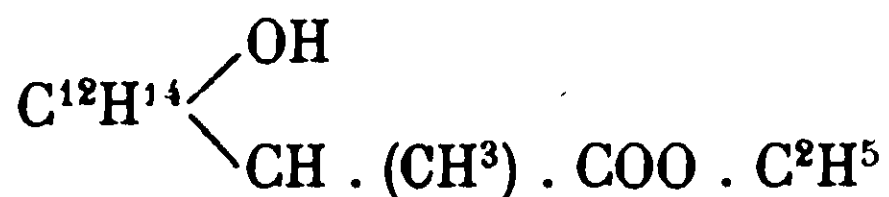
$$C^{12}H^{14} \begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COO . CH^3 \end{cases}$$

Ho ripreparato il destro-santonito metilico col metodo indicato da Cannizzaro e Carnelutti [1] e l'ho purificato cristallizzandolo da un miscuglio di etere e ligroina, esso fonde a 86° e non fra 81° e 84°, come avevano descritto i sopra citati chimici.

Il potere rotatorio di quest'etere risulta dai seguenti dati:

Solvente	Alcool ordinario
Concentrazione della soluzione per %	4,6408
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ 18°	+ 8,32
Potere rotatorio specifico	+ 84,9
Potere rotatorio molecolare	+ 222

[1] Gazz. chim. ital., vol. XII, pag. 395.

Destro-santonito etilico

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} OH \\ CH . (CH^3) . COO . C^2H^5 \end{cases}$$

Ho ripreparato e purificato il destro-santonito etilico col metodo di Cannizzaro e Carnelutti (1). Quest'etere cristallizza nel sistema monoclino, fonde a 116-117°, è solubile nell'alcool e nell'etere.

Cannizzaro e Carnelutti ne determinarono il suo potere rotatorio e trovarono per $(\alpha)_D^{20°}$ con varî solventi i seguenti valori (2):

Solvente	Potere rotatorio	
	specifico	molecolare
Alcool	+72,76	200,82
Cloroformio	+77,86	214,89
Benzolo	+77,86	214,89
Acido acetico	+67,25	185,60

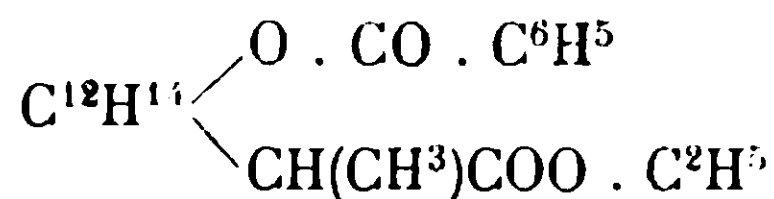
Ed io ho determinato il potere rotatorio di quest'etere in alcool assoluto, come risulta dal seguente specchio:

Concentrazione per $^0/_0$	1,3540
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{27°}$	+ 2,11
Potere rotatorio specifico	+ 71,0
Potere rotatorio molecolare	+196

Il destro-santonito etilico cristallizzato diviene fosforescente quando si polverizza nell'oscurità.

(1) Loco citato, pag. 395.
(2) " " " 400.

Benzoil-destro-santonito-etilico

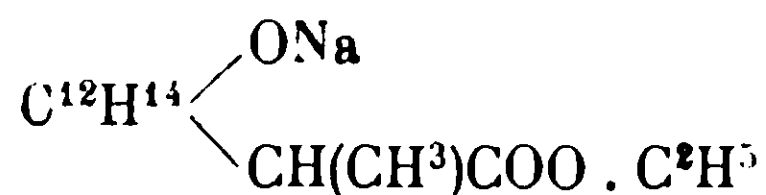
$$C^{12}H^{14}\begin{cases} O . CO . C^6H^5 \\ CH(CH^3)COO . C^2H^5 \end{cases}$$

Ho ripreparato il composto benzoilico trattando il destro-santonito etilico col cloruro di benzoile nel modo indicato da Cannizzaro e Carnelutti (¹).

È una sostanza bianca, solubilissima nell'etere, dal quale cristallizza in lunghi aghi fusibili costantemente a 75⁰ e non a 78⁰, come fu detto dai sopra citati chimici.

Ne ho determinato il potere rotatorio, che risulta dai seguenti dati:

Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$		4,00
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{20^\circ}$		+ 5,26
Potere rotatorio	specifico	+ 59,9
	molecolare	+ 227

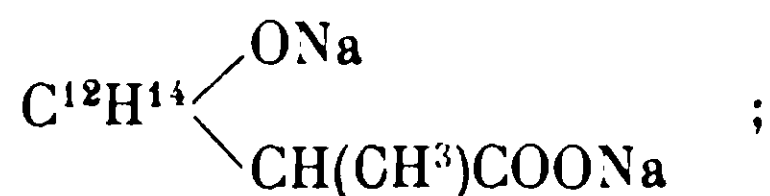
Sodio-destro-santonito-etilico

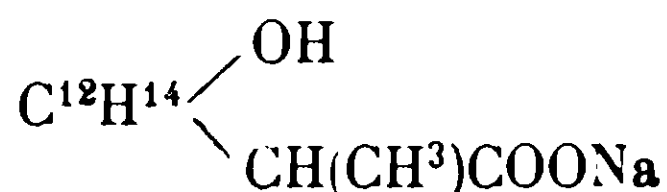
$$C^{12}H^{14}\begin{cases} ONa \\ CH(CH^3)COO . C^2H^5 \end{cases}$$

Cannizzaro e Carnelutti (²) facendo agire il sodio metallico sulla soluzione eterea del destro-santonito etilico ottennero il composto sodico corrispondente, come una polvere bianca aderente al sodio, che distaccarono e conservarono in un recipiente secco, poichè per azione dell'acqua si trasforma in santonito etilico ed idrato sodico.

Io ho ripreparato questo sodio-santonito-etilico, con la quantità calcolata di etilato sodico ed ho notato che l'acqua lo decompone parzialmente, poichè filtrando subito, con anidride carbonica si separa dal filtrato un'ulteriore quantità di santonito etilico; mentre il composto sodico si discioglie senza decomporsi in una soluzione acquosa d'idrato sodico sufficientemente concentrata e da questa col-

(¹) Loco citato, pag. 397.
(²) " " " 398.

l' anidride carbonica si riottiene quasi tutto il santonito etilico, purchè non si attenda molto tempo; perchè il sodio-santonito-etilico si trasforma lentamente nel sodio-santonico-sodico

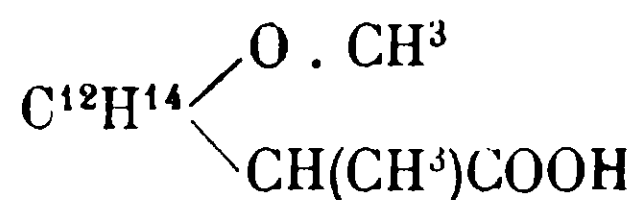
$$C^{12}H^{14} \begin{cases} ONa \\ CH(CH^3)COONa \end{cases} ;$$

che coll'anidride carbonica si converte nel santonito sodico

$$C^{12}H^{14} \begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COONa \end{cases} .$$

Il destro-santonito etilico si discioglie anche nelle soluzioni acquose, concentrate e fredde degli idrati alcalini; o meglio, versando la soluzione alcoolica di santonito in una acquosa d'idrato sodico concentrata, si ottiene un liquido limpido, che non intorbida nemmeno per l' aggiunta di molt' acqua e coll' anidride carbonica si precipita l' etere santonoso che vi si trovava disciolto allo stato di sodio-santonito-etilico.

Vedremo a suo tempo che gli eteri degli altri tre acidi santonosi formano, nelle medesime circostanze, i composti sodici o potassici: per cui si può già stabilire che gli acidi santonosi contengono oltre al carbossile, un ossidrile di natura fenica, dando infatti come i fenoli, composti sodici o potassici per azione, o del metallo, o dell'alcoolato, od anche dell'idrato in soluzione acquosa.

Sostituendo poi l'idrogeno di questo ossidrile coi radicali alcoolici, si ottengono dei composti che hanno i caratteri degli eteri fenolici, poichè il radicale alcoolico resiste all'azione degli idrati alcalini; mentre si distacca facilmente per azione dell'acido jodidrico.

Acido metil-destro-santonoso

$$C^{12}H^{14} \begin{cases} O \, . \, CH^3 \\ CH(CH^3)COOH \end{cases}$$

Ho preparato l'acido metil-destro-santonoso facendo agire il metilato sodico ed il joduro di metile, tanto sull'acido destro-santonoso, quanto sul destro-santonito-etilico.

A. *Preparazione coll'acido destro santonoso.*

Acido santonoso	gr. 10
Sodio	„ 2 (¹)
Joduro di metile	cc. 10
Alcool metilico anidro	„ 80

Si discioglie nell' alcool metilico prima il sodio, quindi l' acido santonoso e dopo aver raffreddato si aggiunge il joduro di metile; si lascia per 12 ore alla temperatura ordinaria e poi si riscalda per un paio di ore in un apparecchio a ricadere sotto pressione.

La reazione è completa quando il liquido è neutro o leggermente acido, allora distillando l' alcool metilico e l' eccesso di joduro di metile restano prodotti della reazione:

Il sale sodico dell'acido metil-destro-santonoso $C^{12}H^{14}\langle\begin{smallmatrix}OCH^3\\CH(CH^3)COONa\end{smallmatrix}$, e un poco di santonito sodico si separano trattando il residuo con acqua.

Il destro-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\langle\begin{smallmatrix}OH\\CH(CH^3)COO\,.\,CH^3\end{smallmatrix}$ resta in soluzione allo stato di sodio-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\langle\begin{smallmatrix}O\,.\,Na\\CH(CH^3)COO.Na\end{smallmatrix}$ quando si discioglie il residuo, già precedentemente lavato con acqua, in poco alcool e poi si aggiunge una soluzione acquosa di drato sodico, che precipita il prodotto principale della reazione, cioè: Il metil-destro-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\langle\begin{smallmatrix}O\,.\,CH^3\\CH(CH^3)COO\,.\,CH^3\end{smallmatrix}$.

B. *Preparazione col destro-santonito-etilico.*

Santonito etilico	gr. 10
Sodio	„ 1,5 (¹)
Joduro di metile	cc. 10
Alcool metilico	„ 60

(¹) Lo quantità del sodio e dell'acido santonoso corrispondono a poco più di 2 atomi del primo per ogni molecola del secondo.

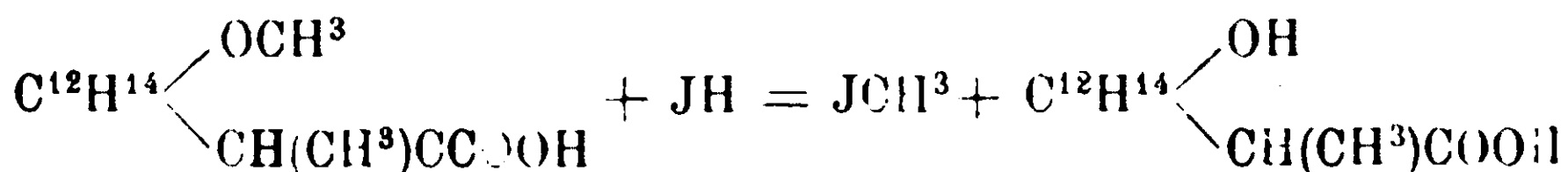
(²) La quantità del sodio corrisponde a circa tre atomi per ogni due molecole di etere santonoso.

La reazione si effettua nelle medesime condizioni descritte per la preparazione A.

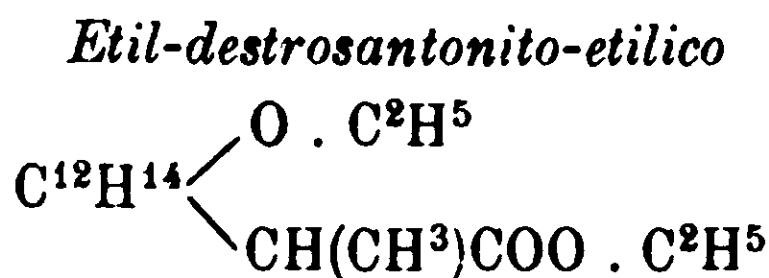
Il prodotto principale della reazione è il destro-metil-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ CH(CH^3)CO^2 . C^2H^5\end{array}\right.$ misto ad un po' di santonito-etilico, che non ha reagito e che si elimina disciogliendo il miscuglio in poco alcool e precipitando con soluzione acquosa di soda, nella quale resta soltanto disciolto il santonito-etilico.

Gli eteri metilico ed etilico dell'acido metil-destro-santonoso ottenuti da queste due preparazioni sono vischiosi e difficilmente cristallizzabili; perciò ho creduto conveniente di saponificarli con una soluzione idro-alcoolica d' idrato sodico e di purificare invece l'acido metil-destro-santonoso per ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di etere e di ligroina. Quest' acido cristallizza in prismi riuniti a mammelloni, fonde a 116-117°, è insolubile nell' acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere e solubile nella ligroina.

Si discioglie nei carbonati alcalini a freddo; coll' acido jodidrico bollente (a 127°), si scinde nettamente in joduro di metile ed acido destro-santonoso (che identificai coll' esame di tutti i caratteri fisici non escluso il potere rotatorio) secondo l'equazione seguente:

$$C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ CH(CH^3)COOH\end{array}\right. + JH = JCH^3 + C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OH\\ CH(CH^3)COOH\end{array}\right.$$

Il potere rotatorio dell' acido metil-destro-santonoso risulta dai seguenti dati :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per °/₀	4,6196
Lunghezza del tutto in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{27°}$	+ 7,32
Potere rotatorio { specifico	+ 72,2
Potere rotatorio { molecolare	+ 189

Etil-destrosantonito-etilico

L'etil-destro-santonito-etilico, fu preparato da Cannizzaro e Car-

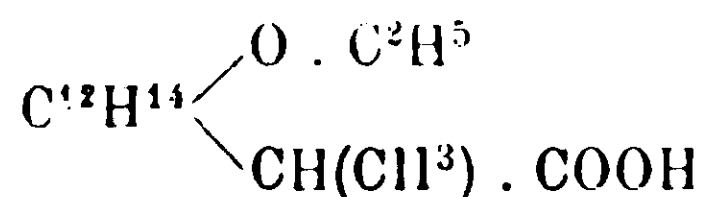
nelutti [1] per azione del joduro di etile sul sodio destro-santonito-etilico. Io l'ho ripreparato con questo metodo ed anche dall'acido destro-santonoso, o dal destro-santonito-etilico col joduro di etile ed etilato sodico in soluzione alcoolica, riscaldando in apparecchio a ricadere sotto pressione.

Cristallizza in aghi fusibili a 31-32^0; è solubile nell'alcool e nell'etere.

Ho determinato il suo potere rotatorio, come risulta dai seguenti dati:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$	4,
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{21^\circ}$	+ 6,194
Potere rotatorio specifico	+ 70,5
Potere rotatorio molecolare	+214

Acido etil-destro-santonoso

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} O\,.\,C^2H^5 \\ CH(CH^3)\,.\,COOH \end{cases}$$

L'acido etil-destro-santonoso fu ottenuto da Cannizzaro e Carnelutti [1] saponificando l'etere etilico con idrato potassico in soluzione alcoolica e lo cristallizzarono più volte nell'alcool diluito, sinchè fondeva fra 115^0,5 e 116^0.

Ho ripreparato quest'acido e con ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di etere e ligroina, l'ho ottenuto perfettamente bianco, cristallizzato in minuti aghetti fusibili a 120^0. L'acido etil-destro-santonoso è solubilissimo nell'etere e nell'alcool, mentre non è molto solubile nella ligroina; il suo potere rotatorio specifico, secondo le determinazioni di Cannizzaro e Carnelutti [3], ha nei varii solventi, per $(\alpha)_D{}^{20^\circ}$ i seguenti valori:

Alcool	+ 74,8
Cloroformio	+ 77,9
Benzol	+ 77,9

(1) Loco citato, pag. 398.
(2) " " " 399.
(3) " " " 400.

Ho rideterminato il potere rotatorio di quest' acido purissimo, fusibile a 120°, sciolto in alcool assoluto, come risulta dal seguente specchietto :

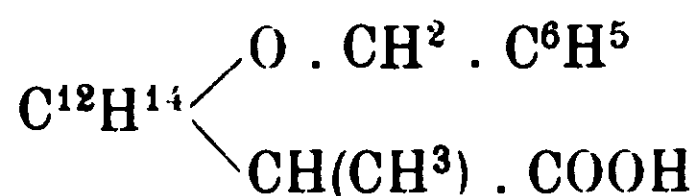
Concentrazione per cento	4,
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{15°}$	+ 6,42
Potere rotatorio specifico	+ 73,1
Potere rotatorio molecolare	+202

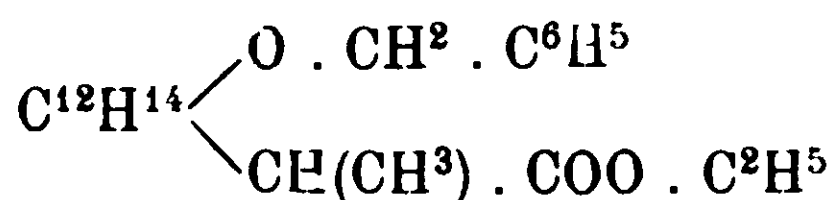
L'acido etil-destro-santonoso coll'alcool etilico e l'acido cloridrico ridà l'etil-destro-santonito etilico fusibile a 31-32°; coll'acido jodidrico bollente (a 127°) si scinde nettamente in joduro di etile ed acido destro-santonoso, che identificai coll' esame delle principali proprietà fisiche e specialmente' quella caratteristica del potere rotatorio, che risulta dal seguente specchio :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per $^0/_0$	1,7048
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{28°}$	+ 2,80
Potere rotatorio specifico	+ 74,7

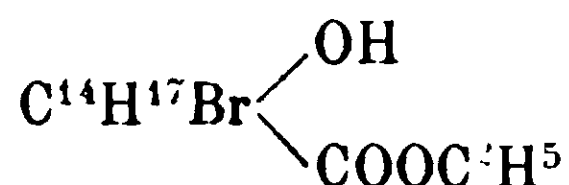
Questo valore corrisponde perfettamente con quelli trovati per l'acido destro-santonoso, sciolto pure in alcool, da Cannizzaro e Carnelutti $[(\alpha)_D^{20°} = + 74,6]$ e da me $[(\alpha)_D^{20°} = + 74,9]$.

Acido benzil-destro-santonoso

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} O \, . \, CH^2 \, . \, C^6H^5 \\ CH(CH^3) \, . \, COOH \end{cases}$$

Nicola Castoro facendo agire sul destro-santonito etilico il cloruro di benzile e l'etilato sodico, ottenne il benzil-destro-santonito etilico

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} O \, . \, CH^2 \, . \, C^6H^5 \\ CH(CH^3) \, . \, COO \, . \, C^2H^5 \end{cases}$$

sotto forma di una sostanza vischiosa, che dopo molto tempo parzialmente solidifica cristallizzando in piccoli aghi. Questa sostanza si saponifica con una soluzione idroalcoolica di idrato sodico e si trasforma nel sale dell'acido benzil-destro-santonoso che precipita per mezzo di un acido molle e vischioso.

Bromo-destro-santonito-etilico

$$C^{14}H^{17}Br \begin{cases} OH \\ COOC^{2}H^{5} \end{cases}$$

L'acido destro-santonoso, e gli altri suoi isomeri, non si addizionano, per quanti tentativi abbia fatto, in veruna condizione coll' acido bromidrico, e col bromo; invece il bromo sostituisce l' idrogeno con grande facilità, dando un prodotto mono-bromurato.

Ancor meglio dell' acido destrosantonoso reagisce col bromo il destro-santonito etilico nelle seguenti condizioni:

Si sospendono 50 gr. di destro-santonito etilico finamente polverizzato in 500 cc. di cloruro di carbonio, il quale alla temperatura ordinaria ne discioglie soltanto una piccola quantità. Quindi raffreddando con neve e sale si aggiungono, poco per volta, agitando sempre il liquido, gr. 29 di bromo (corrispondente a 2 atomi per ogni molecola di santonito etilico) disciolto in 100 cc. di cloruro di carbonio.

Si svolge subito acido bromidrico, ed il composto bromurato formatosi immediatamente si discioglie nel cloruro di carbonio; appena tutto l'etere santonoso si è trasformato, il liquido diviene limpido ed un leggerissimo eccesso di bromo lo colora persistentemente, purchè si mantenga nel miscuglio frigorifero.

Se invece si fa la reazione alla temperatura ordinaria, l' etere santonoso reagisce rapidamente con la prima molecola di bromo, poi lentamente con una seconda, e anche più lentamente con una terza e con una quarta molecola.

La soluzione dell' etere bromo-santonoso si concentra a bagno maria per allontanare l'acido bromidrico ed il cloruro di carbonio; quindi il residuo oleoso, che non tarderebbe a solidificare, si riprende con il miscuglio di etere e di ligroina e per evaporazione

si ottengono dei grossi e brillantissimi cristalli trasparenti, appartenenti al sistema trimetrico, contenenti le facce del tetraedro [1], fusibili a 86°, solubilissimi nell'etere, nell'alcool e nell'etere acetico; meno solubili nella ligroina.

La sua formola $C^{17}H^{23}BrO^{3}$ è confermata dalle seguenti analisi:

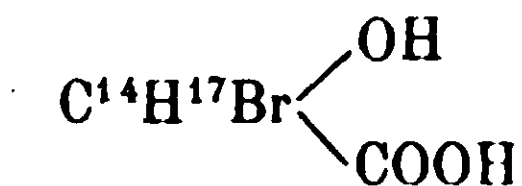
I. gr. 0,5323, disseccati nel vuoto, diedero gr. 0,2864 di AgBr.
II. gr. 0,1910 diedero gr. 0,4026 di CO^{2} e gr. 0,1108 di $H^{2}O$.

	calcolato	trovato
C	57,50	57,49
H	6,48	6,45
Br	22,48	22,89

Il suo potere rotatorio risulta dai seguenti dati:

Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per %		4,
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{15°}$		+ 6,00
Potere rotatorio	specifico	+ 68,2
	molecolare	+242

Acidi α e β-destro-bromo-santonosi

$$C^{14}H^{17}Br \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

Il bromo-destro-santonito-etilico è solubile a freddo nella soluzione acquosa concentrata di idrato potassico e riprecipita quasi completamente per azione dell'anidride carbonica; però se si lascia a sè per qualche tempo, o si riscalda per pochi minuti la suddetta soluzione, il bromo-santonito-etilico si saponifica trasformandosi nel composto bipotassico dell'acido α-destro-bromo-santonoso.

[1] La forma cristallina fu studiata dall'egregio dottor Luigi Brugnatelli (vedi levo-bromo-santonito-etilico).

Invece facendo bollire il bromo-destro-santonito-etilico per due ore con una soluzione di 5 gr. di idrato sodico sciolto in 75 cc. di alcool etilico, per ogni 10 grammi di composto bromurato; poi dopo aver allontanato l'alcool e ripreso il residuo con acqua, mediante l'acido solforico, diluito si precipita il miscuglio di due acidi bromo-destro-santonosi, che distinguo subito colle lettere α e β.

La separazione dei due acidi è facile, poichè l'acido α è solubilissimo nell'etere; mentre il β non è molto solubile.

L'acido α soltanto ridà il bromo-destro-santonito etilico, fusibile a 86°, dal quale derivava, per eterificazione con alcool ed acido cloridrico. Invece l'acido β dà un altro etere, che è vischioso e che non sono riuscito a cristallizzare.

L'*acido α-bromo-destro-santonoso* cristallizzza difficilmente dall'etere, ma discretamente bene da un miscuglio di etere e di ligroina in forma di tavole racchiudenti una notevole quantità di solvente, che perde al punto di fusione 110°. Una volta fuso se si raffredda lentamente, verso 80° risolidifica e torna poi a fondere fra 115-116°.

Ho determinato, per perdita di peso, e raccolto in un tubicino, raffreddato con neve e sale, il solvente incluso nei cristalli, che dall' odore ho riconosciuto facilmente essere dell'etere, misto ad una piccolissima quantità di ligroina.

L'acido α ridotto in polvere finissima e lasciato all'aria per vari mesi non perde il solvente; e la quantità di questo, circa il 10 per %, corrisponde a mezza molecola di etere per ogni molecola di acido, come risulta dai seguenti dati:

I. gr. 0,2563 di acido α cristallizzato e seccato nel vuoto, al punto di fusione perdono gr. 0,0250 di solvente.

II. gr. 4,35 di acido α polverizzato e lasciato all'aria per 4 mesi, perdono al punto di fusione gr. 0,42 di solvente.

	calcolato per	trovato	
	$(C^{15}H^{19}BrO^{3})^{2}+C^{2}H^{10}O$	I.	II.
$C^{2}H^{10}O$	10,17	9,75	9,66

Il solvente probabilmente non è incluso, ma forma una combinazione coll'acido.

La quantità del bromo contenuto nell'acido α-destro-bromo-san-

tonoso corrisponde per la formola $C^{15}H^{19}BrO^{3}$, come risulta dalle seguenti analisi:

I. gr. 0,1854 di acido, già fuso e riscaldato sino a 120°, danno gr. 0,1048 di AgBr.

II. gr. 0,1738 di acido, già fuso e riscalda sino a 120°, danno gr. 0,0978 di AgBr.

	calcolato	trovato I.	trovato II.
Br	24,41	24,06	23,95

Il potere rotatorio dell'acido α-bromo-destro-santonoso, sciolto nell'alcool assoluto, risulta:

		Acido fuso e riscaldato sino e 120°	Acido cristallizzato con 9,66 per % di solvente
Concentrazione per %		4,00	4,428 (1)
Lunghezza del tubo in mm. . .		219.65	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ 14°		+ 6,12	+ 6,12
Potere rotatorio	specifico . .	+ 69,7	
	molecolare. .	+228	

L'*acido β-destro-bromo-santonoso* cristallizza in piccoli mammelloni fusibili fra 159 e 160°, poco solubili nell'etere e nell'alcool; ha un potere rotatorio inferiore, ma nello stesso senso di quello dell'acido α, come risulta dalla seguente determinazione fatta in alcool assoluto:

Concentrazione della soluzione per %		2,
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ 14°		+ 2,72
Potere rotatorio	specifico	+ 61,9
	molecolare	+202

(1) Questa concentrazione corrisponde al 4 per % di acido senza solvente.

La quantità del C, dell'H e del Br corrispondono per la formola $C^{15}H^{19}BrO^3$, infatti:

I. gr. 0,2042 di sostanza danno gr. 0,4113 di CO^2 e gr. 0,1078 di H^2O.

II. gr. 0,2453 di sostanza danno gr. 0,1408 di AgBr.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C	55,09	54,93	—
H	5,81	5,86	—
Br	24,41	—	24,42

L'acido β-destro-bromo-santonoso è dunque isomero all' acido α, ne differisce per le proprietà fisiche, specialmente perchè non cristallizza come questo con il solvente ed infine perchè non ridà l'etere bromo-destro-santonito-etilico da cui deriva. Probabilmente l' isomeria dipende da una diversa disposizione nello spazio degli atomi, o gruppi di atomi, disposti intorno ad uno, o più carboni asimmetrici.

Azione degli ossidanti sull'acido destro-santonoso.

Ho provato sopra l'acido destro-santonoso l'azione di varî ossidanti colla speranza di poterne stabilire dai prodotti di ossidazione la sua struttura.

Col permanganato potassico in soluzione alcalina e coll' acido cromico non ottenni nulla di ben definito; col ferricianuro di potassio in soluzione alcalina ottenni un acido bruno e vischioso. Avrei ancora insistito con questi ossidanti se, come vedremo, non avessi dimostrata direttamente la struttura degli acidi santonosi, con reazioni nette e quantitative e per una via molto più agevole. Pur non di meno mi riserbo di riprendere lo studio di queste ossidazioni.

Ho anche provato l'azione del jodio sull' acido destro-santonoso per eliminare l' idrogeno aggiunto al nucleo naftalico e ottenere così composti meno idrogenati dell'acido suddetto.

Il jodio non solo elimina l'idrogeno additivo, ma introduce ancora un atomo di ossigeno; infatti l'acido destro-santonoso si tra-

sforma in una materia verde-amorfa, la di cui composizione si avvicina a quella di un naftochinone.

Ecco come ho fatto reagire il jodio :

Una parte di acido destro-santonoso, sciolto in 12 parti di acido acetico concentrato, viene riscaldato in apparecchio a ricadere per quattro ore, con parti 3 di jodio, che corrispondono a circa 6 atomi per ogni molecola di acido. Sul primo si sublima del jodio, poi l'acido jodidrico formatosi lo discioglie.

Si distilla a pressione ridotta per ridurre il volume del liquido a metà, si decolora con quanto basta di anidride solforosa per eliminare l'eccesso di jodio; indi con acqua si precipita il prodotto della reazione nero e molle come la pece; che si discioglie nel carbonato sodico con un'intensa colorazione verde-azzurra e riprecipita con un acido polveroso, amorfo, verde-scuro. Questa seccato nel vuoto, lavato con etere, per asportare una materia rosso-bruna che lo inquina, acquista un color verde e si discioglie nelle soluzioni acquose, alcaline e nell'alcool, in verde con bella fluorescenza azzurra. Con acqua dalle soluzioni alcooliche precipita come una gelatina semitrasparente.

Non ha punto di fusione.

Seccato a 100^0 ed analizzato ha dato i seguenti valori, per i quali gli spetterebbe la formola $C^{14}H^{14}O^4$, oppure un multiplo di questa :

Sostanza gr. 0,1662; CO^2 gr. 0,4153 ; H^2O gr. 0,0860.

	calcolato	trovato
C	68,29	68,15
H	5,69	5,74

Però questi dati non sono d' accordo con quelli forniti da un altro campione di materia verde ottenuto da una seconda preparazione, come risulta dai seguenti dati, per i quali invece si ricava la formola di un acido *dimetil-naftochinon-propionico* $C^{15}H^{14}O^4$:

Sostanza gr. 0,2174; CO^2 gr. 0,5604; H^2O gr. 0,1126.

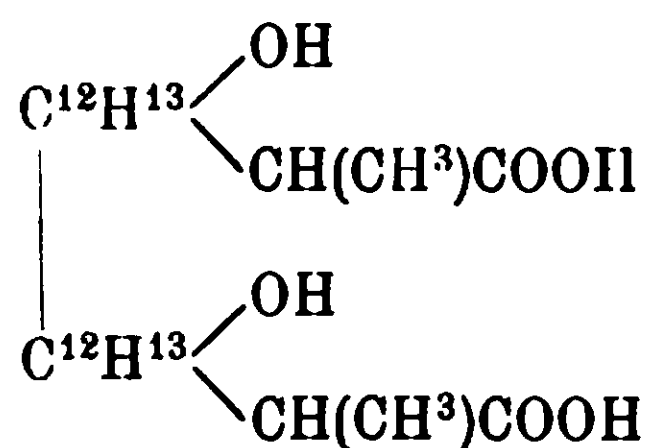
	calcolato	trovato
C	69,77	70,30
H	5,47	5,75

Per le discordanze fra questi dati analitici di due campioni preparati e purificati nelle stesse condizioni e perchè il prodotto essendo amorfo non presenta alcuna garanzia della sua purezza, non intendo far congetture sulla possibile struttura e nemmeno stabilire la formola bruta; si può con qualche probabilità ritenere per un chinone di una naftalina sostituita, meno idrogenata di quella da cui deriva l'acido santonoso.

Usando quale ossidante il cloruro ferrico ho ottenuto risultati migliori, poichè condensa per eliminazione di 2 atomi d'idrogeno, due molecoie di acido destro-santonoso trasformandolo nell' acido destro-di-santonoso, che ora descriverò.

Analogamente all'acido destro si comportano col cloruro ferrico gli altri acidi santonosi : levo, racemo, e desmotropo, come vedremo più tardi.

Acido destro–di–santonoso

$$
\begin{array}{l}
C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^{3})COOII \end{cases} \\
\Big| \\
C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^{3})COOH \end{cases}
\end{array}
$$

Si disciolgono all' ebollizione 100 gr. di acido destro-santonoso in litri 3,5 di acido acetico al 40 per $^0/_0$, e seguitando a far bollire la soluzione si aggiungono poco, a poco, grammi 150 di cloruro ferrico disciolto in 500 cc. di acqua. Il liquido si colora in rosso e dopo pochi minuti s'intorbida, deponendo l'acido destro-di-santonoso sotto forma di minuti cristallini. Si fa bollire ancora per cinque minuti, si filtra il liquido bollente alla pompa, si lava il precipitato con acido acetico diluito e bollente e poi con acqua.

L' acido destro-di-santonoso, purificato con ripetute cristallizzazioni dall' alcool, si presenta in piccoli aghi fusibili, con leggera alterazione, fra 250^0 e $250^0,5$; è solubile più a caldo, che a freddo nell'alcool e nell'acido acetico, pochissimo nell'etere e nel benzol è insolubile nell'acqua; e si discioglie nei carbonati alcalini.

Ha un potere rotatorio più forte di quello dell'acido santonoso da cui deriva, come risulta da quanto segue :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per %	4,00
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{21^\circ}$	+ 7,55
Potere rotatorio { specifico	+ 85,9
Potere rotatorio { molecolare	+424

Per l' acido destro-santonoso il potere rotatorio specifico è per $(\alpha)_D = + 74,8$.

I seguenti dati analitici ottenuti con un campione di acido destro-di-santonoso seccato a 100°, corrispondono per la formola $C^{30}H^{38}O^{6}$:

Sostanza gr. 0,1944; CO^2 gr. 0,5185; H^2O gr. 0,1375.

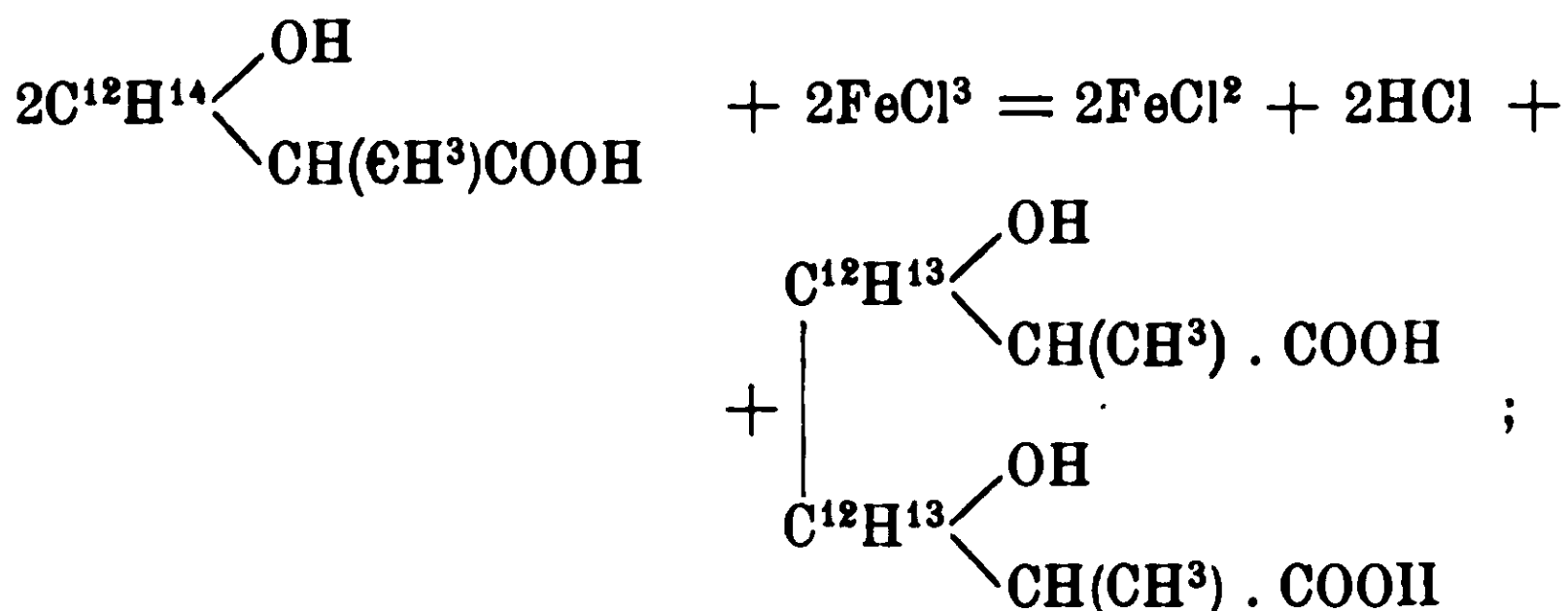
	calcolato	trovato
C	72,87	72,74
H	7,69	7,85

La grandezza molecolare, determinata col metodo crioscopico in soluzione acetica, conferma la sua formola, che deriva dal condensamento di 2 molecole di acido santonoso come qui risulta :

	I.	II.	Teoretico
Concentrazione per cento . .	0,437	0,506	
Abbassamento del punto di fusione	0°,04	0°,04	
Coefficiente di abbassamento . .	0°,082	0°,079	
Costante per l'acido acetico . .	40,51	39,04	39
Peso molecolare	475	493	494

Stabilita così dall'analisi e dalla grandezza molecolare la formola

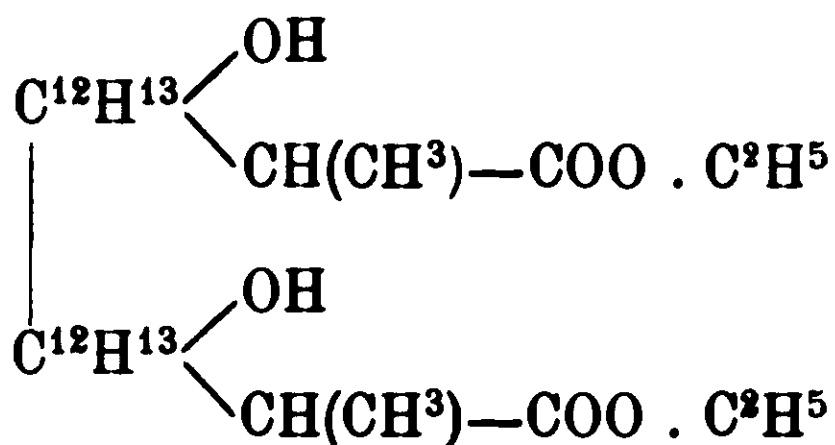
dell' acido destro-di-santonoso; la formazione di quest' acido, per azione del cloruro ferrico, si può esprimere coll'equazione seguente:

$$2C^{12}H^{14}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COOH \end{cases} + 2FeCl^3 = 2FeCl^2 + 2HCl + \begin{matrix} C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3) . COOH \end{cases} \\ | \\ C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3) . COOH \end{cases} \end{matrix} ;$$

analogamente alle condensazioni di alcuni fenoli e naftoli nei di-fenoli e di-naftoli corrispondenti, per eliminazione d'idrogeno, sotto forma di acido cloridrico, col cloruro ferrico.

L'acido destro-di-santonoso contenendo due ossidrili naftolici reagisce facilmente coll'anidride acetica e col cloruro d'acetile dando un derivato acetilico; col cloruro di benzoile un derivato benzoilico. I due suddetti derivati sono vischiosi e non suscettibili ad essere purificati, perciò non posso dire se essi sieno derivati mono- o bi-sostituiti; soltanto coll'idrato potassico in soluzione alcoolica ho potuto distaccare il radicale acido e riottenere l'acido destro-di-santonoso. Quest'acido essendo bibasico può dare anche due specie di eteri: una con un solo radicale alcoolico, solubile nei carbonati alcalini e l'altra con tutti i due carbossili eterificati, perciò insolubile nei carbonati alcalini, ma solubile negli idrati per gli ossidrili naftolici.

Ho studiato l' etere bi-etilico, che si ottiene facilmente ed in quantità predominante per azione dell' acido cloridrico gassoso e dell'alcool etilico sull'acido di-santonoso. Probabilmente coll'alcoolato sodico e coi joduri alcoolici si potrà sostituire anche l' idrogeno dei due ossidrili naftolici.

Destro-di-santonito-etilico

$$\begin{matrix} C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)-COO . C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)-COO . C^2H^5 \end{cases} \end{matrix}$$

Si satura a freddo con acido cloridrico gassoso la soluzione di

parti 1 di acido destro-di-santonoso, sciolto in 15 parti di alcool etilico a 95 per $^0/_0$, si riscalda per un' ora a bagno maria e poi distillando a pressione ridotta si concentra il liquido a piccolo volume. Il residuo si versa in una soluzione acquosa di carbonato sodico in eccesso, la quale discioglie anche l' acido di-santonoso inalterato ed il suo etere mono-etilico; mentre si precipita l'etere bi-etilico, che raccolto, lavato, seccato e poi cristallizzato dall' etere si presenta in prismi incolori, fusibili a 183^0, solubili nell'alcool, nell' etere, nel benzol e nell'acido acetico. L'etere bi-etilico è solubile anche nelle soluzioni acquose e concentrate degli idrati alcalini e se non si attende molto tempo si riprecipita coll'anidride carbonica.

I dati analitici e la determinazione della sua grandezza molecolare corrispondono per la formola $C^{34}H^{46}O^6$, che riconferma quella dell'acido da cui deriva.

A. *Determinazione del C e dell' H.*

Sostanza gr. 0,2121; CO^2 e gr. 0,5746; H^2O gr. 0,1586.

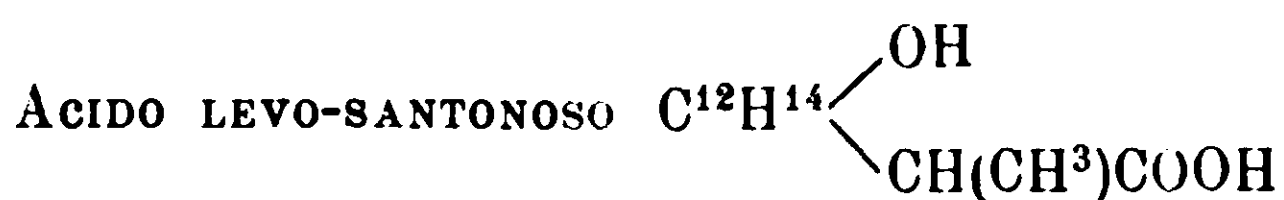
	calcolato	trovato
C	74,18	73,88
H	8,36	8,31

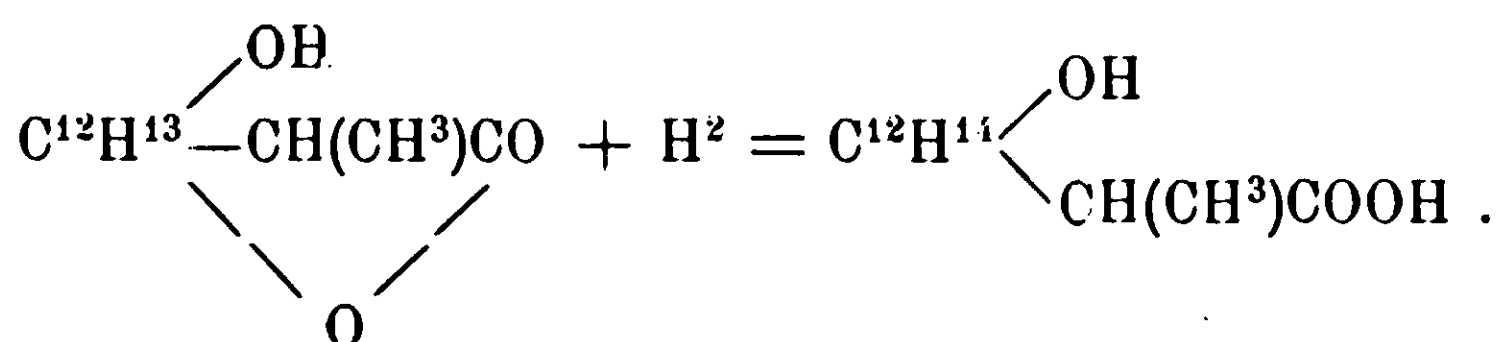
B. *Determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico nel benzol.*

		Teorico
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$	2,145	
Abbassamento del punto di fusione	0^0,21	
Coefficiente di abbassamento	0^0,097	
Peso molecolare	505	550
Costante pel benzol	53,3	49

Un miscuglio di eteri metilici si ottengono eterificando l' acido destro-di-santonoso con acido cloridrico ed alcool metilico. Uno fonde a 158^0 ed è solubilissimo nell'etere; un altro, meno solubile, fonde a 215^0.

RIDUZIONE DELL'ISO-DESMOTROPOSANTONINA

ACIDO LEVO-SANTONOSO $C^{12}H^{14}\langle {OH \atop CH(CH^3)COOH}$

Ho già annunziato nella mia prima Memoria " Sopra due nuovi isomeri della santonina e due nuovi isomeri dell'acido santonoso (1) " come l' idrogeno nascente (acido acetico e polvere di zinco) trasformi l'iso-desmotropo-santonina nell'acido levo-santonoso secondo l'equazione :

$$C^{12}H^{13} \begin{cases} OH \\ -CH(CH^3)CO \\ -O- \end{cases} + H^2 = C^{12}H^{14}\langle {OH \atop CH(CH^3)COOH} .$$

È come l'acido levo-santonoso abbia una grande importanza, poichè dalla sua genesi e dallo studio di alcuni suoi derivati ho dimostrato evidentemente la stereoisomeria e stabilita la struttura dei due antichi acidi santonosi di Cannizzaro e Carnelutti.

I caratteri dell' acido levo-santonoso coincidono perfettamente con quelle dell'acido destro e se non differissero per la proprietà di deviare il piano della luce polarizzata, quantunque con ugual intensità, in senso contrario, si direbbero identici.

Nel seguente quadro ho riunito i valori del potere rotatorio che ho trovato per l' acido levo, con quelli trovati per l' acido destro da me e da Cannizzaro e Carnelutti (2).

(1) Questa Gazzetta vol. XXIII, parte II, pag. 487.

(2) " " Loco citato, pag. 400.

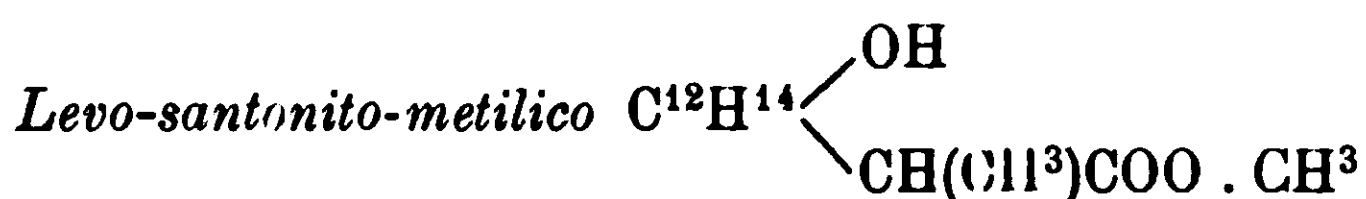
	Acido levo-santonoso				Acido destro-santonoso			
	Andreocci				Andreocci		Cannizzaro e Carnelutti	
	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
Concentrazione della soluzione per %	4,9068	4,320	5,684	5,3944	5,0235	1,7048	6,1787	1,7921
Lunghezza del tubo in mm.	219,65	219,65	219,65	219,65	200	219,65	219,65	219,65
Temperatura	28°	22°	22°	22°	20°	28°	20°	20°
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$	−8°,03	−7°,05	−9°,30	−8°,81	+7°,53	+2°,80	+10°,14	+2°,93
Potere rotatorio { specifico	−74,5	−74,3	−74,4	−74,3	+74,9	+74,7	+74,7	+74,4
Potere rotatorio { molecolare	−185	−184	−185	−184	+186	+185	+185	+185

Non appena che ebbi stabilita la stereoisomeria fra i due acidi levo e destro, volli riunirli per averne il racemo che, a priori, ritenni essere identico all'acido *iso-santonoso* inattivo, fusibile a 153-155°

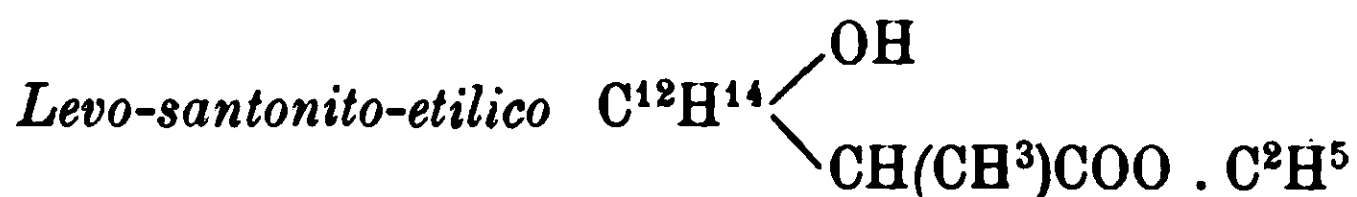
ottenuto da Cannizzaro e Carnelutti [1], insieme al dimetil-naftol, per azione della barite sull'acido destro-santonoso ed anche in piccola quantità nella riduzione della santonina con acido jodidrico più volte usata per la medesima preparazione.

Le mie previsioni furono realizzate, poichè il racemo risultante dall'unione, a parti uguali, dei due acidi levo e destro è identico all'acido isosantonoso e così pure sono identici tutti i racemi ottenuti dal miscuglio dei derivati destro e levo-santonosi con i corrispondenti preparati direttamente dall'acido *iso-santonoso* da Cannizzaro e Carnelutti ed in seguito da me.

Derivati dell'acido levo-santonoso.

Levo-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\langle{}^{OH}_{CH(CH^3)COO\,.\,CH^3}$

Si discioglie nell'alcool metilico l'acido levo-santonoso, si satura la soluzione a freddo con acido cloridrico gassoso, si riscalda in apparecchio a ricadere per un' ora, si concentra per distillazione sinchè il volume sia ridotto ad un quarto e si versa il residuo in una soluzione acquosa di carbonato sodico. L'etere metilico si depone vischioso e si purifica per cristallizzazioni ripetute da un miscuglio di etere di ligroina.

Si presenta in grossi cristalli prismatici fusibili a 86° solubilissimi nell'alcool e nell'etere, un po' meno nella ligroina.

Levo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\langle{}^{OH}_{CH(CH^3)COO\,.\,C^2H^5}$

Ho preparato il levo-santonito-etilico con alcool etilico a 95 per cento e acido cloridrico gassoso, seguendo le norme indicate da Cannizzaro e Carnelutti per la preparazione del destro-santonito-etilico; come questo cristallizza in grossi prismi appartenenti al sistema monoclino, solubili nell'alcool e nell' etere, fusibili a 116-117° divengono fosforescenti quando sono polverati nell'oscurità.

[1] Loco citato, pag. 400-401.

Il potere rotatorio risulta :

	I.	II.
Solvente	Alcool ass.	Alcool ass.
Concentrazione per $^0/_0$	1,354	4,15
Lunghezza del tubo in mm.	219,65	219,65
Temperatura	27^0	22^0
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$	— 2,10	— 6,40
Potere rotatorio specifico	— 70,6	— 70,2
Potere rotatorio molecolare	—195	—194

Il potere rotatorio specifico del destro-santonito-etilico è per $(\alpha)_D{}^{27°} = + 71$.

La forma cristallina dei due santoniti-etilici, destro e levo, fu studiata nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma, dall'egregio dottor Luigi Brugnatelli, il quale gentilmente mi comunicò i seguenti risultati :

I cristalli del destro e del sinistro-santonito-etilico appartengono al sistema monoclino. Benchè la sostanza sia otticamente attiva, pure nei cristalli non potè essere osservato alcun indizio di emimorfismo. Le polarità dell'asse di simmetria si rende però manifesta coi fenomeni piroelettrici. Infatti per raffreddamento nei cristalli destrorsi la estremità positiva dell' asse di simmetria si elettrizza positivamente, l'opposto avviene per i cristalli levogiri. I cristalli dunque malgrado la distribuzione oleoedrica delle facce devono considerarsi come appartenenti al gruppo emimorfo del detto sistema [1].

Costanti csistallografiche :

$$a : b : c = 0,5628 : 1 : 0,6959$$
$$\beta = 71^0,28'$$

Calcolati dagli angoli :

$(100):(001 = 71^0,28'$; $(110):(\bar{1}10)=123^0,50'$; $(001):(011)=32^0,25'$.

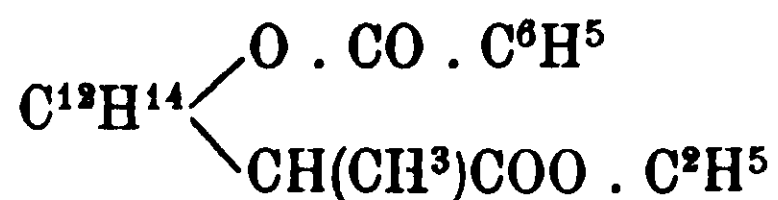
Forme observate : $\{100\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}21\}$, $\{0\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}\bar{2}0\}$, $\{0\bar{1}\bar{1}\}$. , $\{1\bar{2}\bar{1}\}$.

(1) Questa memoria era già in corso di stampa quando si riuscì ad ottenere da una soluzione nell'alcool ed acido cloridrico dei cristalli emimorfi.

I cristalli sono incolori, brillantissimi. Sono sempre allungati nel senso dell'asse di simmetria, qualche volta tabulari secondo {001} oppure {$\bar{1}$01}. Sfaldatura perfetta secondo la base.

Il piano degli assi ottici è normale a {010}, la bisettrice acuta nell'angolo ottuso β è poco inclinata sulla base. Doppia rifrazione energica positiva.

Benzoil-levo-santonito-etilico

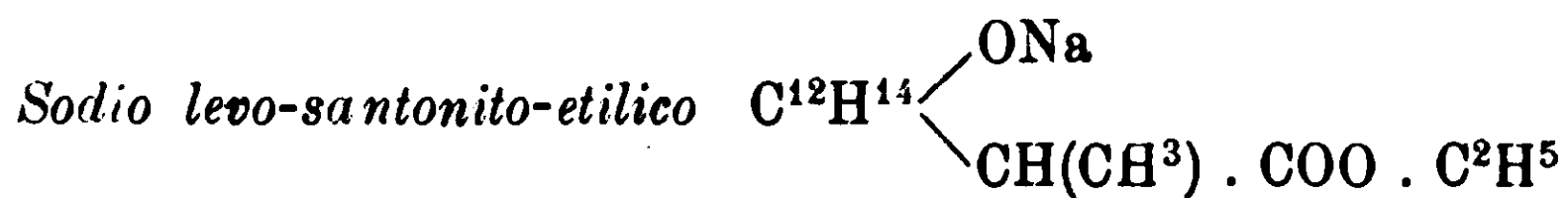
$$C^{12}H^{14}\begin{cases} O\ .\ CO\ .\ C^6H^5 \\ CH(CH^3)COO\ .\ C^2H^5 \end{cases}$$

Ho preparato il benzoil-derivato del levo-santonito-etilico colle stesse norme indicate da Cannizzaro e Carnelutti per la preparazione del benzoil-destro-santonito-etilico. Come questo, cristallizza in lunghi aghi solubilissimi nell'etere e fusibili a 75°.

Per azione di una soluzione alcoolica di KOH si scinde in levo-santonito e benzoato. Se l'azione della potassa non è prolungata si può avere un po' di santonito etilico, il che mostra che per l'azione dell'idrato potassico sul levo-benzoil-santouito-etilico, esce più facilmente il radicale acido dell'etile, appunto come era stato osservato per l'isomero destro.

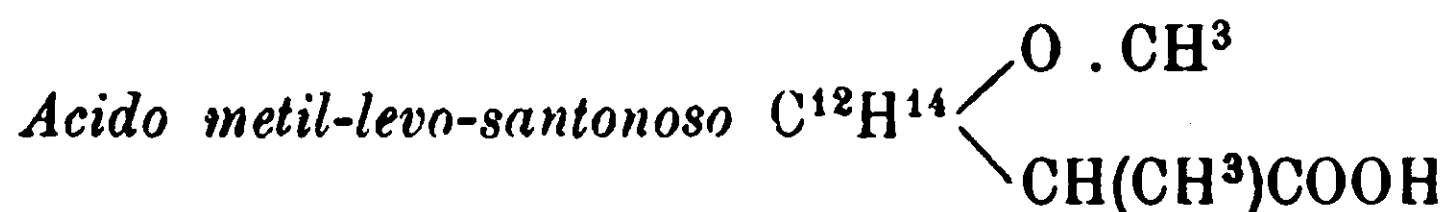
Il potere rotatorio risulta dal seguente specchio :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per $^0/_0$	4,0000
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{20^\circ}$	- 5,25
Potere rotatorio { specifico	— 59,8
Potere rotatorio { molecolare	—227

Il potere rotatorio specifico dell'isomero destro è per $(\alpha)_D{}^{20^\circ}$ $= + 59{,}9$.

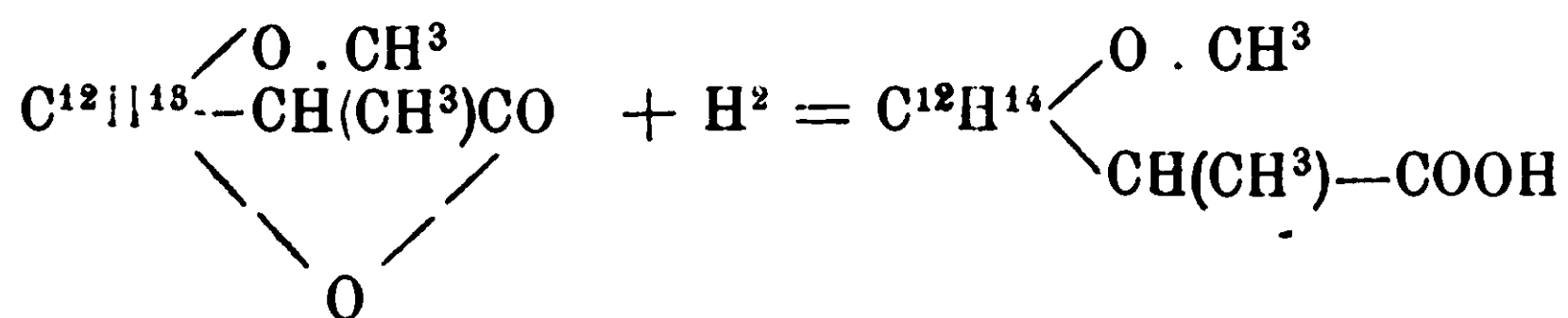
Sodio levo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\begin{cases} ONa \\ CH(CH^3)\ .\ COO\ .\ C^2H^5 \end{cases}$

Il sodio composto, che si ottiene dal levo-santonito-etilico per

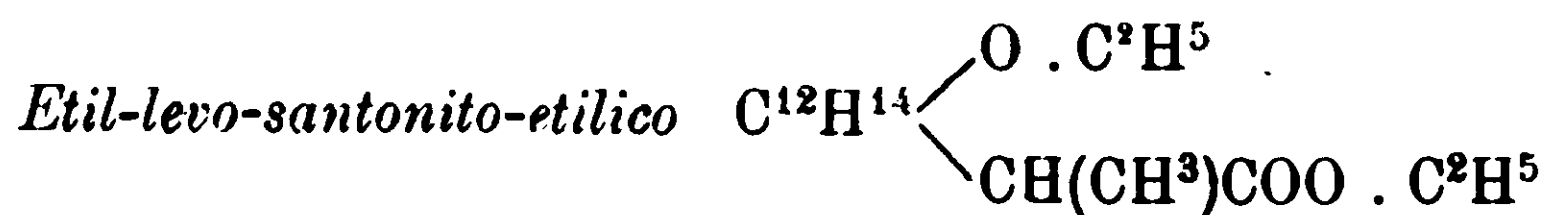
azione, o del sodio metallico in soluzione eterea, o dell'etilato sodico in soluzione alcoolica, esiste, ma per poco tempo, anche quando si discioglie a freddo l'etere levo-santonoso in una soluzione concentrata di idrato sodico e si comporta perfettamente come il sodio destro-santonito-etilico.

Acido metil-levo-santonoso $C^{12}H^{14}\langle\begin{matrix} O . CH^3 \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}$

Ho preparato l'acido metil-levo-santonoso coi due seguenti metodi:

1° Per azione del metilato sodico e del joduro di metile sull'acido levo-santonoso, seguendo le norme che ho già indicate per la preparazione dell'acido destro-metil-santonoso.

2° Per riduzione della metil-iso-desmotroposantonina, mediante acido acetico e polvere di zinco nel modo seguente: Si discioglie 1 p. di metil-iso-desmotroposantonina in 40 p. di acido acetico al 72 %, si fa reagire a b. m. per 4 ore con polvere di zinco, si filtra a caldo per separare il zinco e si precipita con acqua dal filtrato l'acido metil-levo-santonoso vischioso, che talvolta tarda moltissimo a solidificare; e che si purifica da un miscuglio di etere e ligroina. La produzione di quest'acido col secondo metodo si esprime nel modo seguente:

$$C^{12}H^{13}\begin{matrix} /O . CH^3 \\ -CH(CH^3)CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} + H^2 = C^{12}H^{14}\langle\begin{matrix} O . CH^3 \\ CH(CH^3)-COOH \end{matrix}$$

Come il suo isomero destro, cristallizza in mammelloni, fusibili a 116-117°, solubilissimi nell'etere, un po' meno solubili nella ligroina ed insolubili nell'acqua. Coll'acido jodidrico bollente (127°) si scinde nettamente in joduro di metile ed acido levo-santonoso.

Etil-levo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\langle\begin{matrix} O . C^2H^5 \\ CH(CH^3)COO . C^2H^5 \end{matrix}$

Facendo agire con ogni molecola di acido levo-santonoso, o del

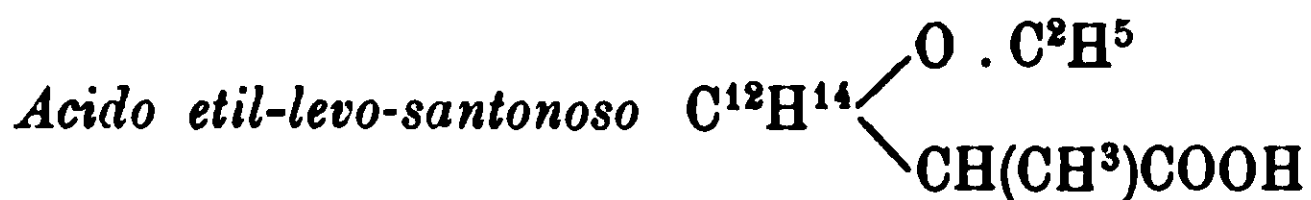
suo etere etilico, sciolto in alcool assoluto, due molecole di etilato sodico ed un eccesso di joduro di etile, in apparecchio a ricadere e sotto pressione; ottenni l'etil-levo-santonito etilico; che preparai pure eterificando l'acido etil-levosantonoso con acido cloridrico gassoso ed alcool etilico.

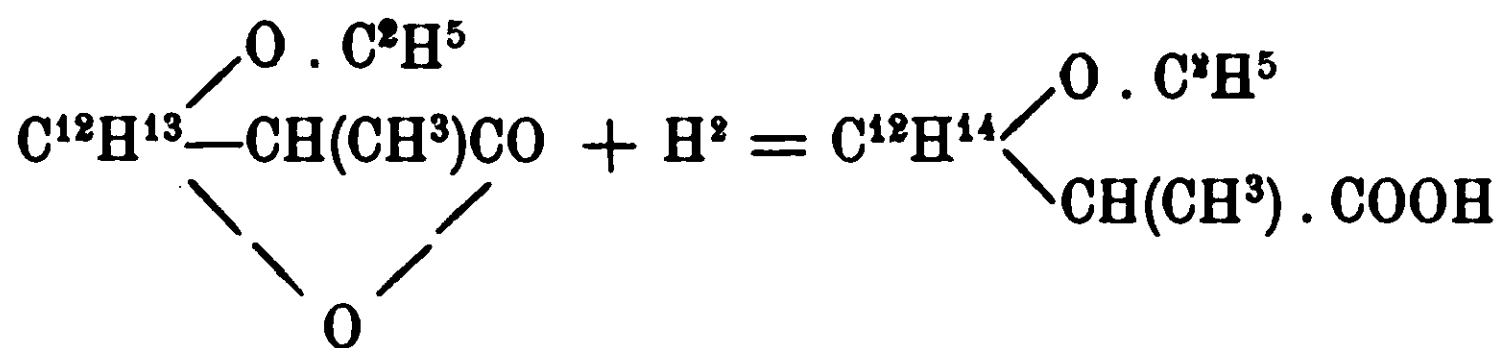
Preparato con uno qualunque dei suaccennati metodi e purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, raffreddato con neve e sale, come il suo isomero destro cristallizza in aghi fusibili a 31-32°, solubilissimi nell'alcool e nell'etere.

Ho determinato il suo potere rotatorio, che qui risulta :

Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione per %		4,0000
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{21°}$		— 6,172
Potere rotatorio	specifico	— 70,3
	molecolare	—214

Il potere rotatorio specifico dell' isomero destro è per $(\alpha)_D{}^{21°}$ $= + 70,5$.

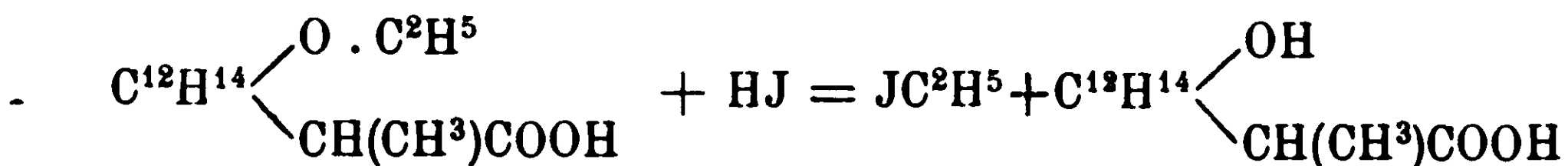
Acido etil-levo-santonoso $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} O\,.\,C^2H^5 \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}\right.$

Ho preparato l'acido etil-levo-santonoso saponificando con idrato potassico in soluzione alcoolica l'etil-levo-santonito-etilico, ed anche riducendo l' etil-iso-desmotropo-santonina con polvere di zinco in soluzione acetica; seguendo le norme che ho indicate nella preparazione dell'acido levo-santonoso per riduzione dell'iso-desmotropo-santonina. Questa formazione dell' acido etil-levo-santonoso si può rappresentare nel modo seguente :

$$C^{12}H^{13}\begin{matrix} \diagup O\,.\,C^2H^5 \\ -CH(CH^3)CO \\ \diagdown \; O \; \diagup \end{matrix} + H^2 = C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} O\,.\,C^2H^5 \\ CH(CH^3)\,.\,COOH \end{matrix}\right.$$

Preparato, o coll'uno, o coll'altro metodo e purificato per ripe-

tute cristallizzazioni da un miscuglio di etere o ligroina, cristallizza come il suo isomero destro, in aghi incolori, fusibili a 120°, solubilissimi nell'etere e nell'alcool, un po' meno nella ligroina.

Essendo molto importante per la costituzione degli acidi santonosi lo stabilire l'identità fra i due campioni di acido levo-etil-santonoso, l' uno proveniente dall' acido levo-santonoso e l' altro dalla etil-isodesmotropo-santonina, ho eseguito sui due campioni le seguenti ricerche :

1° Con acido jodidrico bollente (127°) si scindono nettamente in joduro di etile e nell'acido levo-santonoso (fusibile grezzo 179-180°) secondo la seguente equazione :

$$C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} O\,.\,C^2H^5 \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}\right. + HJ = JC^2H^5 + C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}\right.$$

2° Con alcool ed acido cloridrico gassoso danno l' etil-levo-santonito etilico, caratteristico, fusibile a 32°, che fuso con parti uguali del suo isomero destro dà il racèmo, pure caratteristico, fusibile a 54°.

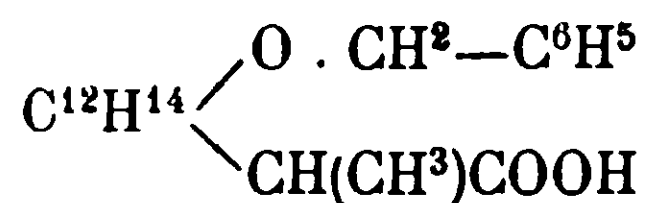
3° Fusi separatamente con un peso uguale di acido destro-etil-santonoso danno lo stesso acido racemo-etil-santonoso, fusibile a 144-145°.

4° Le determinazioni di potere rotatorio danno valori così vicini, che solo per essi non vi sarebbe alcun dubbio sulla identità dei due campioni, infatti :

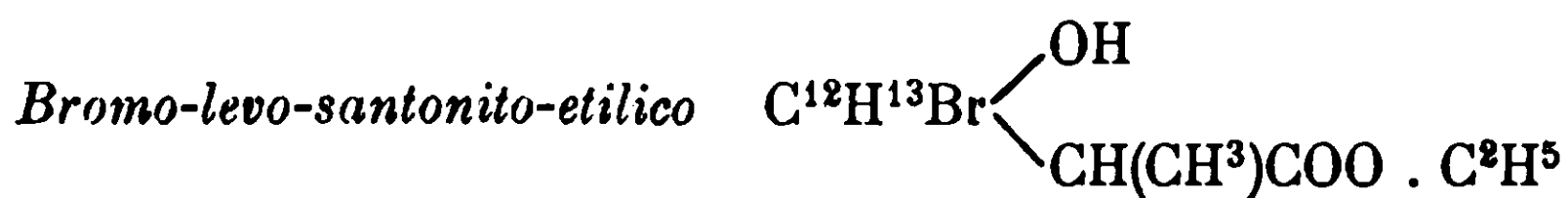
	Acido etil-levo-santonoso proveniente dell'acido levo-santonoso	Acido etil-levo-santonoso proveniente dell'etil-isodesmotropo-santonina
Solvente	Alcool ass.	Alcool ass.
Concentrazione della soluzione per %	4,0000	3,0992
Lunghezza del tubo in mm.	219,65	219,65
Temperatura	15°	28°
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$	— 6,43	— 4,95
Potere rotatorio specifico	— 73,3	— 72,9
Potere rotatorio molecolare	—202	—201

Per l'isomero destrogiro $(\alpha)_D^{15°}$ è = + 73,1.

Acido benzil-levo-santonoso

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} O \,.\, CH^{2}-C^{6}H^{5} \\ CH(CH^{3})COOH \end{cases}$$

È stato preparato in questo Istituto chimico dallo studente signor Nicola Castoro riducendo la benzil-isodesmostropo-santonina con acido acetico e polvere di zinco nelle stesse condizioni già descritte per la riduzione delle altre desmotropo-santonine.

Si presenta come una gomma, quasi incolore, che non fu potuta far cristallizzare da nessuno dei comuni solventi.

Bromo-levo-santonito-etilico $C^{12}H^{13}Br\begin{cases} OH \\ CH(CH^{3})COO \,.\, C^{2}H^{5} \end{cases}$

Il levo-santonito-etilico polverato e sospeso nel cloruro di carbonio, raffreddato nel miscuglio di neve e sale, reagisce con una sola molecola di bromo dando, per eliminazione di acido bromidrico, il mono-bromo-levo-santonito-etilico. La reazione si compie nelle medesime condizioni già indicate per la preparazione dell'isomero destro. Come questo il levo-bromo-composto cristallizza dall'etere, o da un miscuglio di etere e ligroina in grossi e brillantissimi prismi lucenti, trasparenti, trimetrici, fusibili a 86°.

La forma cristallina dei due bromo-santoniti-etilici, destro e levo, fu studiata dal dottor Luigi Brugnatelli, il quale gentilmente mi comunicò i seguenti risultati:

I cristalli del bromo-santonito-etilico (destro e sinistro) hanno un aspetto tabulare, raramente prismatico, sono allungati secondo [100] incolori, molto lucenti, ed appartengono al gruppo emiedrico-sfenoidico del sistema trimetrico:

$$a : b : c = 0,5317 : 1 : 1,0649$$

dedotto dà:

$$(110) : (1\bar{1}0) = 56^{0},0'$$
$$(001) : (011) = 46^{0},48'.$$

Forme osservate: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, $X\{221\}$.

Lo sfenoide X{221} fu osservato in pochissimi cristalli dell'etere destrogiro e mai in quelli del levogiro.

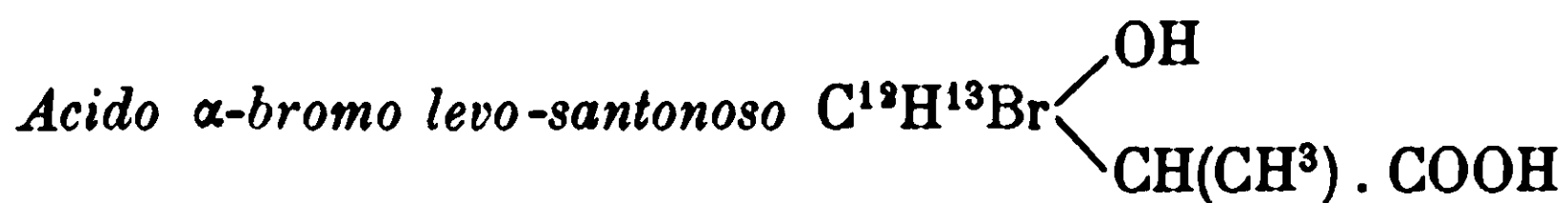
Il piano degli assi ottici è parallelo a {100}. La bisettrice acuta coincide con [001]. Doppia rifrazione positiva 2Ea (luce media) = 123^0,34′.

Dispersione degli assi ottici notevole $\rho < v$.

Il potere rotatorio del bromo-levo-santonito-etilico risulta dai seguenti dati :

Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$		4,0000
Lunghezza del tubo in mm.		219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{15°}$		— 6,03
Potere rotatorio	specifico	— 68,5
	molecolare	—243

Il potere rotatorio specifico dell'isomero destrogiro è per $(\alpha)_D{}^{15°}$ = + 68,2.

Acido α-bromo levo-santonoso $C^{12}H^{13}Br\begin{cases} OH \\ CH(CH^3) . COOH \end{cases}$

Ho preparato l' acido α-bromo-levo-santonoso saponificando con potassa acquosa il levo-bromo-santonito-etilico. Quest' acido, come il suo isomero destro, difficilmente cristallizza dall' etere, invece cristallizza da un misto di etere e ligroina, con il solvente, che perde al punto di fusione 110-111^0 e poi risolidificato rifonde fra 115-116^0. La quantità del solvente incluso, o più probabilmente combinato, corrisponde, anche per quest'acido, a circa una mezza molecola di etere, infatti :

Gr. 0,7665 di acido cristallizzato perdono a 110^0 gr. 0,0855 di solvente.

	calcolato per $(C^{15}H^{19}BrO^3)^2 + C^4H^{10}O$	trovato
$C^4H^{10}O$	10,15	11,15

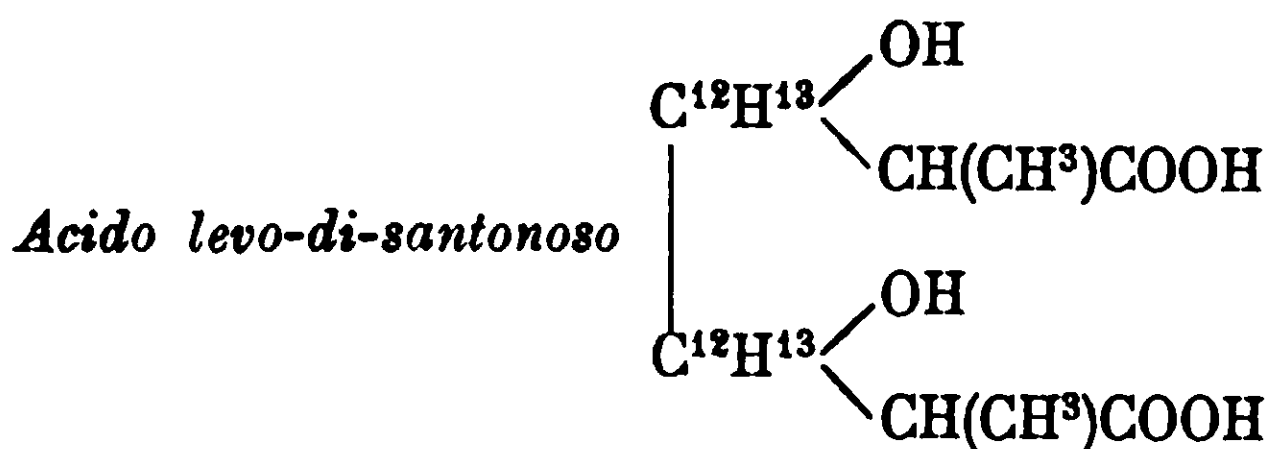
Il potere rotatorio dell' acido bromo-levo-santonoso fuso risulta dal seguente specchietto :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$	2,656
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{15^\circ}$	— 4,05
Potere rotatorie { specifico	— 69,4
Potere rotatorie { molecolare	—227

Il potere rotatorio specifico dell'isomero destro è per $(\alpha)_D{}^{15^\circ} = +69,7$.

Mi riserbo di provare l'azione dell'idrato potassico in soluzione alcoolica sugli eteri etilici, levo, racemo e desmotropo santonosi bromurati, per vedere anche se da questi si possano ottenere i corrispondenti isomeri all'acido β-destro-santonoso; il quale, come ho già detto, si ottiene insieme all' acido α-bromo-destro-santonoso, saponificando il bromo-destro-santonito-etil ico con KOH alcoolica.

Acido levo-di-santonoso

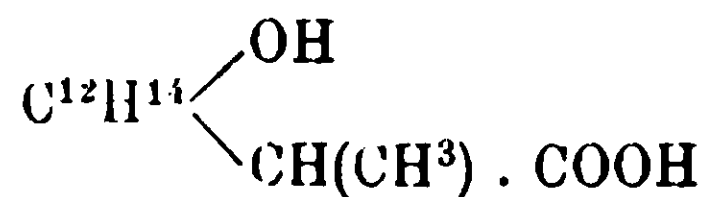
$$\begin{array}{l} C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COOH \end{cases} \\ | \\ C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COOH \end{cases} \end{array}$$

Ho fatto agire il cloruro ferrico sull'acido levo-santonoso nelle precise condizioni che ho descritto per la preparazione dell' acido destro-di-santonoso. Come questo, l'acido levo-di-santonoso si presenta in piccoli aghi, fusibili con leggera alterazione fra 250^0 e 250^0,5; solubili, più a caldo che a freddo, nell'alcool e nell' aoido acetico, pochissimo nell' etere e nel benzol e quasi insolubili nell'acqua.

Il potere rotatorio risulta da quanto segue :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$	4,00
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{21^\circ}$	— 7,54
Potere rotatorio { specifico	— 85,8
Potere rotatorio { molecolare	—424

Per l' isomero destrogiro il potere rotatorio specifico è per $(\alpha)_D^{21°} = + 85,9$.

Acido racemo-santonoso (isosantonoso inattivo).

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3) . COOH \end{cases}$$

Cannizzaro e Carnelutti ([1]) riscaldaudo a 360° l' acido destro-santonoso con idrato di bario ottennero insieme al dimetil-naftol un acido isomero a quello impiegato, inattivo alla luce polarizzata, che chiamarono isosantonoso senza pronunziarsi sulla causa dell'isomeria. L' ottennero anche però mescolato ad una quautità più o meno grande di acido destro-santonoso, direttamente dalla santonina, quando questa veniva ridotta con acido jodidrico più volte usato per la medesima preparazione e specialmente se si prolungava il riscaldamento. Mediante cristallizzazioni frazionate dall'etere accumularono l' acido inattivo nelle ultime porzioni, ma non riuscirono a separarlo del tutto dall'acido destro e perciò consigliarono come metodo più sicuro la fusione dell'acido destro-santonoso colla barite, quantunque il rendimento dipendesse dalla durata del riscaldamento e fosse sempre meschino.

Anch'io dalle acque madri dell' acido destro-santonoso da me preparato coll'acido jodidrico usato, o colla soluzione cloridrica di cloruro stannoso, ho ricavato una certa quantità di acido santonoso inattivo, che ho potuto purificare perfettamente facendone prima l' etere etilico, il quale cristallizza assai bene, quindi ritornando all'acido per saponificazione.

Più tardi, scoperto l'acido levo-santonoso; con questo e con l'acido destro, ho facilmente ottenuto l'acido *isosantonoso* inattivo, purissimo nel modo seguente : Si disciolgono nell'alcool a parti uguali i due acidi santonosi, levo e destro e si evapora tutto il solvente; il residuo è già costituito in gran parte dal racemo misto ad un po' dei due acidi attivi ancor non combinati; infatti fonde fra 153° e 158° ma risolidificato fonde a 153° essendosi tutto trasformato in racemo.

([1]) Loco citato, pag. 400-401.

Cannizzaro e Carnelutti trovarono per l' acido *isosantonoso* il punto di fusione compreso fra 153 e 155°, probabilmente, o perchè non riuscirono a liberarlo dalle ultime tracce di acido destro-santonoso che fonde a 179-180°, o perchè nella cristallizzazione s'era dissociato in parte nei due attivi.

Dopo la formazione dell' acido racemo-santonoso dai due attivi si spiega facilmente perchè questo si ottenne dall' acido destro-santonoso per azione, o della barite, o dell' acido jodidrico misto ad acidi fosforati, o dell'acido cloridrico; ossia per opera di agenti, energici che specialmente se aiutati dalla temperatura, sono atti a trasformare molte sostanze otticamente attive nel loro racemo.

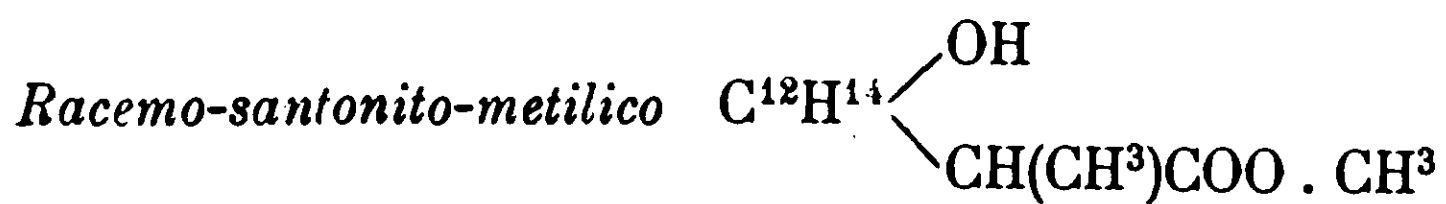
L'acido *iso-santonoso* di Cannizzaro e Carnelutti si deve pertanto chiamare d'ora in poi acido *racemo-suntonoso.*

Inizierò in seguito le opportune ricerche per lo sdoppiamento dell'acido racemo-santonoso, o di qualcheduno dei suoi derivati; per ora noto i seguenti due fatti da me osservati, per i quali si potrebbe già ritenere facile lo sdoppiamento dei composti racemo-santonosi:

1° Un campione di acido etil-racemo-santonoso preparato da Cannizzaro c Carnelutti non fonde a 143°, come era indicato nell' etichetta del recipiente, ma invece a 120° come se fosse il miscuglio dei due attivi non combinati; pur non dimeno non si deve escludere la possibilità che l'abbassamento del punto di fusione sia dovuto ad alterazioni subìte dalla sostanza in così lungo tempo.

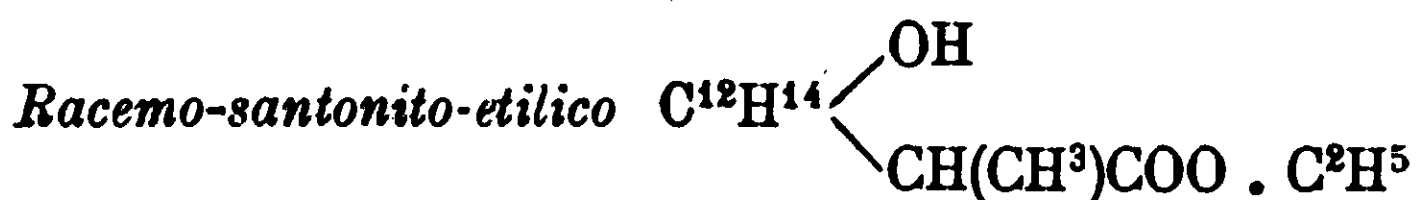
2° Bromurando il racemo-santonito-etilico purissimo (preparato da Cannizzaro e Carnelutti) ottenni un prodotto che fonde dapprima a 90°; (i due corrispondenti isomeri bromurati attivi, i quali fondono a 86°); ma che solidificato, rifonde fra 104° e 106°, come il bromo-racemo-santonito-etilico ottenuto per fusione del miscuglio dei due attivi.

Più tardi il dottor Luigi Brugnatelli ricristallizzando il bromo-racemo-santonito-etilico ottenne il miscuglio di due forme cristalline, che ora sta esaminando. Probabilmente una appartiene al racemo e l'altra ai due isomeri attivi.

Racemo-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COO \,.\, CH^3 \end{cases}$

Fondendo insieme il levo ed il destro-santonito-metilico (fus.

a 86°) ottenni il racemo, che più facilmente dei suoi isomeri si può cristallizzare dall'etere e dall'alcool metilico, o meglio dal miscuglio di etere e ligroina. Fonde fra 110°,5 e 111°.

Le sue soluzioni sono inattive.

Racemo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\Big\langle{OH \atop CH(CH^3)COO\,.\,C^2H^5}$

Cannizzaro e Carnelutti (¹) facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso nella soluzione alcoolica di acido racemo-santonoso, prepararono il racemo-santonito-etilico, che è identico a quello da me ottenuto per la riunione del levo e destro-santonito-etilico fusibili a 116-117°). Infatti in qualunque modo preparato si presenta in piccoli cristalli incolori, trasparenti, appartenenti al sistema triclino; solubili nell'alcool, nell'etere e nell'etere acetico; fusibili a 125° ed otticamente inattivi.

È degno di nota il fatto che i cristalli di racemo-santonito-etilico polverizzati nell'oscurità, non sono fosforescenti come i due isomeri attivi che lo compongono.

La forma cristallina del racemo-santonito-etilico fu studiata dall'egregio dottor Luigi Brugnatelli, il quale gentilmente mi comunica i seguenti risultati:

Il racemo-santonito-etilico si presenta in piccoli cristalli di aspetto prismatico e tabulare secondo $\{010\}$, incolori brillantissimi.

Sistema cristallino: Triclino.

$$a : b : c = 1{,}6891 : 1 : 0{,}7930$$
$$A = 92^0{,}59' \qquad B = 112^0{,}3' \qquad C = 85^0{,}25'$$

Angoli fondamentali:

$$(010) : (001) = 88^0{,}38'$$
$$(100) : (001) = 68^0{,}6'$$
$$(0\bar{1}0) : (100) = 86^0{,}16'$$
$$(0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1) = 53^0{,}45'$$
$$(\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) = 87^0{,}33'$$

(¹) Loco citato, pag. 401-402

Forme osservate : $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{210\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Sulle facce di $\{010\}$ una direzione di estinzione fa con [001] da sinistra verso destra in alto un angolo di circa 15°; all'estremità del campo vicino si osserva una bisettrice.

Come tutti i racemi l'etere racemo-santonoso si trova in soluzione sdoppiato nei due isomeri attivi, come risulta dalla seguente determinazione crioscopica fatta in acido acetico :

		Teoretico
Concentrazione della soluzione	2,50	
Abbassamento del punto di congelamento	0°,34	
Coefficiente di abbassamento	0°,136	
Costante per l'acido acetico	37,5	39
Peso molecolare	286	276

Benzoil-racemo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\begin{cases} O\,.\,COC^6H^5 \\ CH(CH^3)COO\,.\,C^2H^5 \end{cases}$

Il benzoil-racemo-santonito-etilico fu preparato da Cannizzaro e Carnelutti (1), per azione del cloruro di benzoilo sul racemo-santonito-etilico. Io l'ho preparato fondendo insieme, a parti uguali, i suoi due isomeri attivi (fusibili a 75°). Ottenuto con uno qualunque dei due metodi si presenta in aghi fusibili a 89° (2), solubilissimi nell'etere ed un po' meno nell'alcool. Colla soluzione alcoolica di potassa si scinde in benzoato e racemo-santonito.

Sodio-racemo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\begin{cases} ONa \\ CH(CH^3)COO\,.\,C^2H^5 \end{cases}$

Il sodio racemo-santonito-etilico fu preparato da Cannizzaro e

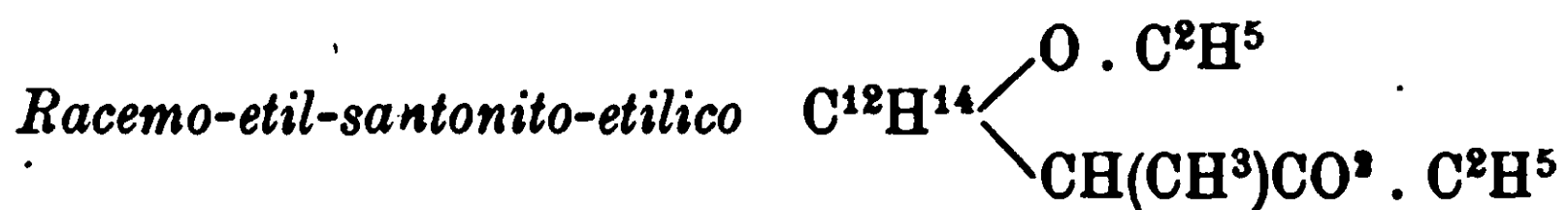
(1) Loco citato, pag. 403.

(2) Cannizzaro e Carnelutti trovarono il punto di fusione a 90-91°; mentre io, anche per un campione di benzoil-derivato da loro preparato ho trovato costantemente il punto di fusione 89°.

Oarnelutti [1] per azione del sodio sul racemo-santonito-etilico sciolto in etere anidro ed addizionato di una goccia di alcool. Io l'ho ripreparato colla quantità calcolata di alcoolato. Questo composto sodico esiste, ma per poco tempo, quando si discioglie il racemo-santonito-etilico in una soluzione acquosa concentrata di idrato sodico, infatti; se subito si fa passare anidride carbonica si può riprecipitare quasi tutto l'etere inalterato; se però si attende qualche ora si trasforma completamente nel sodio-racemo-santonito-sodico e perciò coll'anidride carbonica non si ha più nessun precipitato.

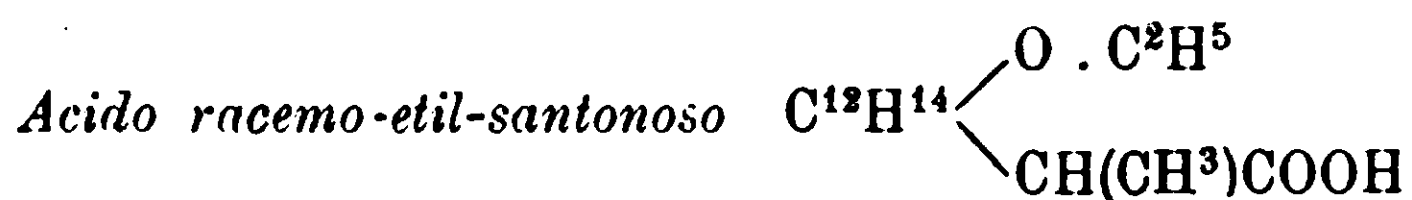
Acido metil-racemo-santonoso $C^{12}H^{14}\begin{cases} O\,.\,CH^3 \\ CH(CH^3)\,.\,COOH \end{cases}$

Fondendo pesi uguali dei due acidi metil-destro e metil-levo-santonoso (fusibili a 116-117°) e poi cristallizzando dall'etere, ottenni l'acido metil-racemo-santonoso in piccoli prismi fusibili a 135°-135°,5, le di cui soluzioni sono inattive alla luce polarizzata. Con l'acido jodidrico bollente (127°) si scinde nettamente in joduro di metile e nell'acido racemo-santonoso (fusibile a 153°).

Racemo-etil-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\begin{cases} O\,.\,C^2H^5 \\ CH(CH^3)CO^2\,.\,C^2H^5 \end{cases}$

Cannizzaro e Carnelutti [2] prepararono il racemo-etil-santonito-etilico scaldando il potassio racemo-santonito-etilico con joduro di etile in apparecchio a ricadere e sotto pressione. Io l'ho preparato più facilmente: 1° Dall'acido racemo-santonoso, o dal suo etere etilico, con 2 molecole di etilato sodico ed un eccesso di joduro di etile, riscaldando in apparecchio a ricadere sin che il liquido diviene neutro o leggermente acido, purificandolo colle norme indicate dai sopra citati chimici. 2° Fondendo insieme il destro col levo-etil-santonito-etilico (fusibili a 32°) e ricristallizzando dall'alcool. Ottenuto con uno qualunque di questi metodi, cristallizza dal-

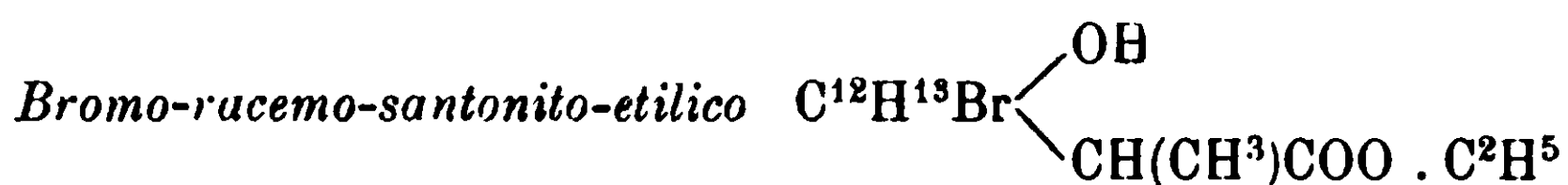
(1) Loco citato, pag. 403-404.
(2) Loco citato, pag. 404.

l'alcool in aghi fusibili a 51⁰. Le sue soluzioni sono otticamente inattive.

Acido racemo-etil-santonoso $C^{12}H^{14}\begin{array}{l} \diagup O \, . \, C^{2}H^{5} \\ \diagdown CH(CH^{3})COOH \end{array}$

Bollendo con una soluzione alcoolica di potassa il racemo-etil-santonito-etilico, Cannizzaro e Carnelutti (¹) ottennero l'acido racemo-etil-santonoso. Io l'ho invece ottenuto fondendo insieme, a parti uguali, i suoi due isomeri attivi levo e destro (fusibili a 120⁰) e quindi ricristallizzando da un miscuglio di etere e ligroina.

L'acido racemo-etil-santonoso cristallizza in lunghi aghi setacei e sottilissimi, fusibili fra 144-145⁰, invece di 143⁰, come era già detto; è solubilissimo nell'alcool e nell'etere, un po' meno nella ligroina. È otticamente inattivo.

Con acido jodidrico all'ebollizione (127⁰) si scinde nettamente in joduro di etile ed acido racemo-santonoso.

Bromo-racemo-santonito-etilico $C^{12}H^{13}Br\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CH(CH^{3})COO \, . \, C^{2}H^{5} \end{array}$

Fondendo insieme, parti uguali di destro e levo-bromo-santonito-etilico (fusibili a 86⁰) ottenni il racemo-bromo-santonito-etilico fusibile a 104-106⁰.

Feci anche agire il bromo a freddo su un campione di racemo-santonito-etilico purissimo, fusibile a 125⁰, (preparato da Cannizzaro e Carnelutti) sospeso nel cloruro di carbonio e nel modo già indicato per la preparazione del bromo-destro-santonito-etilico; ma con meraviglia ottenni il derivato-racemo misto ad una grande quantità dei suoi due isomeri attivi; infatti il miscuglio fondeva a 90⁰; però fuso e solidificato rifonde fra 104-106⁰ per l'avvenuta combinazione delle forme attive.

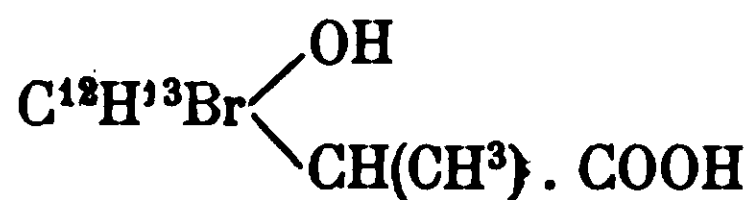
Da questo solo fatto si può ritenere che l'acido racemo-san-

(¹) Loco citato, pag. 404, 405.

tonoso, o qualche suo derivato, potrà essere sdoppiato nei suoi due isomeri attivi.

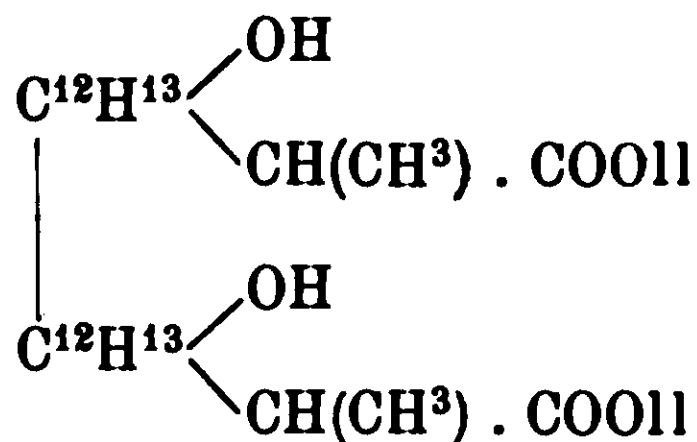
L'etere bromo-racemo-santonoso è solubile nella soluzione acquosa degli idrati alcalini e ne riprecipita inalterato coll'anidride carbonica. È inattivo.

Acido α-bromo-racemo-santonoso

$$C^{12}H^{13}Br\left\langle\begin{array}{l}OH\\CH(CH^3).COOH\end{array}\right.$$

Ho preparato l'acido α-bromo-racemo-santonoso, sia saponificando il suo etere etilico con una soluzione acquosa e bollente d'idrato potassico, sia fondendo insieme i suoi due isomeri attivi: acidi levo e destro-α-bromo-santonosi (fusibili a 115-116°). Al contrario di questi cristallizza senza solvente e fonde fra 193 e 195° ed è molto meno solubile nell'alcool o nell'etere.

Le sue soluzioni sono otticamente inattive.

Acido di-santonoso inattivo

$$\begin{array}{l}C^{12}H^{13}\left\langle\begin{array}{l}OH\\CH(CH^3).COOH\end{array}\right.\\ \mid\\ C^{12}H^{13}\left\langle\begin{array}{l}OH\\CH(CH^3).COOH\end{array}\right.\end{array}$$

Ho fatto reagire sulla soluzione acetica dell'acido racemo-santonoso il cloruro ferrico, nello stesso modo che ho già accennato per la preparazione dell'isomero destrogiro. L'acido di-santonoso inattivo cristallizza in piccoli mammelloni, più solubili a caldo che a freddo nell'alcool e nell'etere acetico e fusibili fra 243 e 244° con leggera alterazione.

Mescolando invece le soluzioni alcooliche dei due suoi isomeri levo e destro (fusibili a 250°) per concentrazione si depone un miscuglio fusibile fra 243 e 247° di acido racemo-di-santonoso con i due isomeri attivi, che non si sono ancora combinati. Il detto mi-

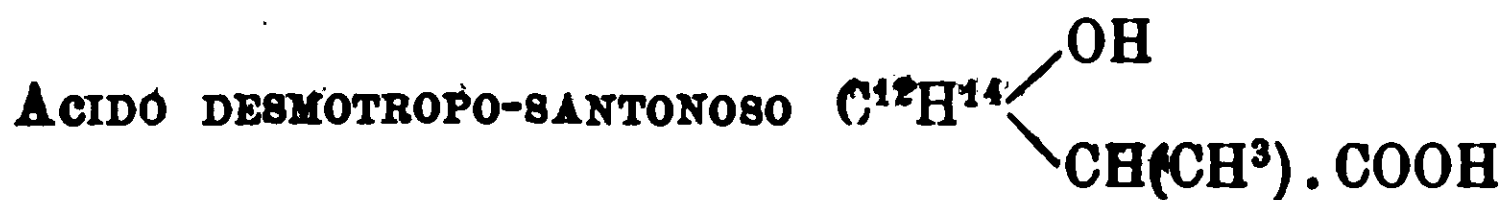
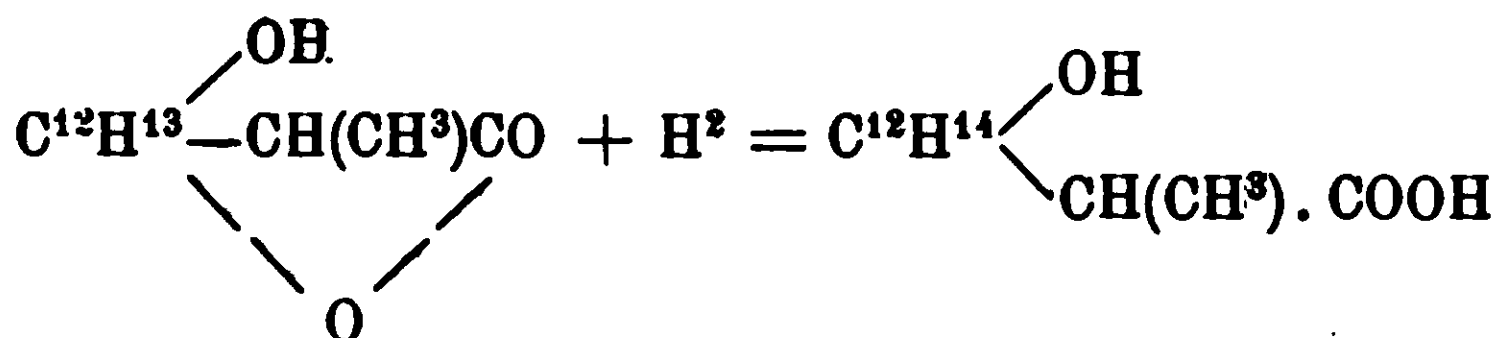
scuglio sciolto in alcool non ha naturalmente alcuna azione sulla luce polarizzata.

Per gli acidi di-santonosi è anche possibile l'esistenza dell'isomero inattivo non sdoppiabile, ossia inattivo per compensazione interna, risultante dal condensamento di una molecola di acido levo-santonoso con una di acido destro per opera del cloruro ferrico.

L'acido di-santonoso inattivo ottenuto dall'acido racemo-santonoso potrebbe essere, o tutto, o in parte, l'isomero inattivo non sdoppiabile, perchè il cloruro ferrico trovando l'acido racemo-santonoso in soluzione acetica naturalmente dissociato nei due isomeri attivi, può avere anche condensato una molecola di acido levo con una di acido destro-santonoso. Però il composto che si forma mescolando gli acidi levo e destro-di-santonosi è sicuramente tutto sdoppiabile.

Mi riserbo di riprendere lo studio del racemo, o dei due composti inattivi dell'acido di-santonoso.

Riduzione della desmotroposantonina

Acido desmotropo-santonoso $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OH\\ CH(CH^3).COOH\end{array}\right.$

La desmotropo-santonina analogamente all' iso-desmotropo-santonina si trasforma nel suo corrispondente acido santonoso secondo l'equazione seguente:

$$C^{12}H^{13}\begin{array}{l}\diagup OH\\ -CH(CH^3)CO\\ \diagdown\quad O\quad \diagup\end{array} + H^2 = C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OH\\ CH(CH^3).COOH\end{array}\right.$$

Nella mia prima Memoria " *Sopra due nuovi isomeri della santonina e due nuovi isomeri dell' acido santonoso* " [1] descrissi in quali condizioni si deve eseguire la riduzione della desmotroposantonina con acido acetico e polvere di zinco; dimostrai colle

[1] Questa Gazzetta vol. XXIII, parte II, pag. 477.

analisi e col peso moecolare, determinato mediante il metodo crioscopico in soluzione acetica, che all' acido desmotropo-santonoso come, agli altri acidi santonosi, appartiene la formola $C^{15}H^{20}O^{3}$.

L'acido desmotropo-santonoso cristalliza dall'alcool in aghi spesso riuniti in mammelloni; fonde a 175°; è solubile nell'alcool, nell'etere e nell'etere acetico, quasi insolubile nell'acqua; devia a sinistra il piano della luce polarizzata e con minore intensità degli acidi levo e destro-santonosi, infatti; per questi ultimi:

$$(\alpha)_D \text{ è } = \begin{cases} \text{specifico} & +\ 74{,}7; \ -\ 74{,}4 \\ \text{molecolare} & +\ 185; \ -185 \end{cases}$$

e per l'acido desmotropo-santonoso

$$(\alpha)_D \text{ è } = \begin{cases} \text{specifico} & -\ 53{,}3 \\ \text{molecolare} & -132 \end{cases}$$

Il comportamento chimico dell'acido desmotropo-santonoso è perfettamente analogo a quello dei due acidi santonosi stereo-isomeri sopra ricordati, come risulterà in seguito dalle sue reazioni, dallo studio dei suoi derivati, e dalla sua trasformazione nell'acido levo-santonoso; per cui si può ritenere che esso sia un altro stereo-isomero.

Desmotropo-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\langle{}^{OH}_{CH(CH^{3})COO\,.\,CH^{3}}$

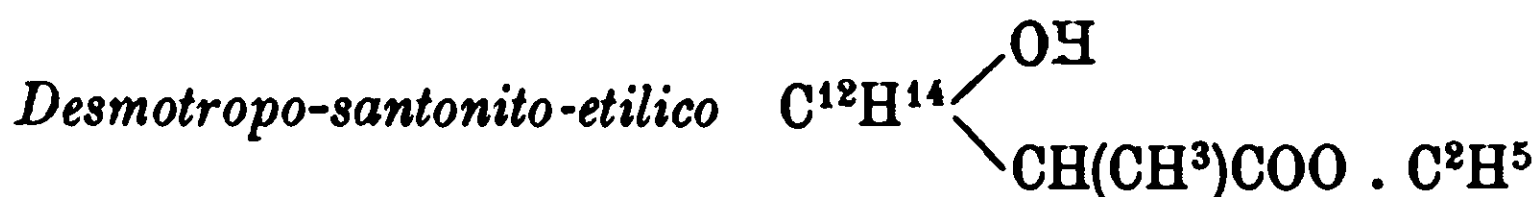
Come descrissi nella mia Memoria sopra citata (1) per azione dell'acido cloridrico gassoso ed alcool metilico, l'acido desmotropo-santonoso si trasforma nel suo etere metilico. Questo cristallizza in aghi riuniti a mammelloni, oppure in piccole tavole, fusibili a 95-96°.

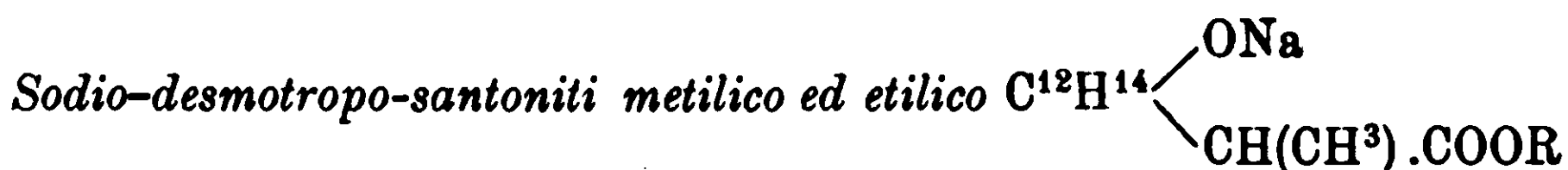
(1) Loco citato, pag. 479.

L'analisi confermò la sua formola $C^{16}H^{22}O^{3}$ ed il potere rotatorio risulta da quanto segue:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per %	1,1688
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ 18°	— 1,55
Potere rotatorio specifico	— 41,8
Potere rotatorio molecolare	—120.

Il desmotropo-santonito metilico si discioglie facilmente a freddo nelle soluzioni acquose e concentrate di idrato sodico e riprecipita quasi tutto inalterato, se si fa passare subito una corrente di anidride carbonica.

Desmotropo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}<{OH \atop CH(CH^{3})COO\,.\,C^{2}H^{5}}$

L'etere etilico dell'acido desmotroposantonoso come accennai nella mia Memoria suddetta [1], essendo vischioso non riuscii a cristallizzarlo. Si discioglie anch'esso nelle soluzioni acquose e concentrate degli idrati alcalini e riprecipita, sempre vischioso, coll'anidride carbonica.

Sodio-desmotropo-santoniti metilico ed etilico $C^{12}H^{14}<{ONa \atop CH(CH^{3}).COOR}$

Dai desmotropo-santoniti sciolti in etere anidro, col sodio e più facilmente colla quantità calcolata d'alcoolato sodico si ottengono i corrispondenti composti sodici, come polveri bianche, che l'acqua dissocia parzialmente in desmotropo-santonito alcoolico ed idrato sodico.

Metil-desmotropo-santonito-metilico $C^{12}H^{14}<{O\,.\,CH^{3} \atop CH(CH^{3})COO\,.\,CH^{3}}$

Preparai il metil-desmotropo-santonito-metilico, per azione del

[1] Loco citato, pag. 479.

joduro di metile e del metilato sodico sull'etere metilico dell'acido desmotropo-santonoso (¹).

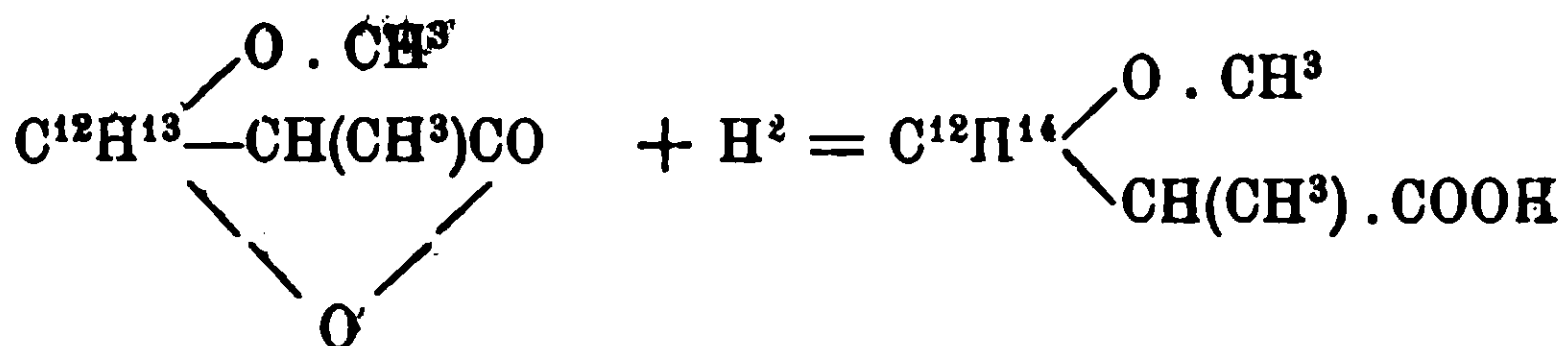
È liquido, poco scorrevole, solidificato con neve e sale ha l'aspetto di una massa vetrosa, distilla inalterato fra 300 e 305° alla pressione di 80 mm. ed è insolubile nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini.

Acido metil-desmotropo-santonoso $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}O\,.\,CH^3\\ CH(CH^3)\,.\,COOH\end{array}\right.$

Preparai la prima volta l'acido metil-desmotropo-santonoso, per saponificazione del suo etere metilico, sciolto in alcool metilico, con idrato sodico (²) e lo descrissi come acido, che lentamente cristallizza in mammelloni che prima sono molli, essendo imbevuti dalla modificazione vischiosa della stessa sostanza, e che poi divengono duri e fondono costantemente a 98°.

L'analisi di un campione così preparato confermò la sua formola $C^{16}H^{22}O^3$.

Ho ripreparato l'acido metil-desmotropo-santonoso riducendo la metil-desmotropo-santonina con acido acetico e polvere di zinco, seguendo le norme già indicate per simili riduzioni. La trasformazione avviene secondo l'equazione seguente:

$$C^{12}H^{13}\begin{array}{l}\diagup O\,.\,CH^3\\ -CH(CH^3)CO\\ \diagdown\quad O\quad\diagup\end{array} + H^2 = C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}O\,.\,CH^3\\ CH(CH^3)\,.\,COOH\end{array}\right.$$

L'acido così ottenuto è molto più puro di quello preparato col primo metodo, o per lo meno passa più rapidamente dalla modificazione vischiosa a quella cristallina; infatti cristallizza più facilmente dalla ligroina, in aghetti riuniti in mammelloni, fusibili fra 107 e 108°.

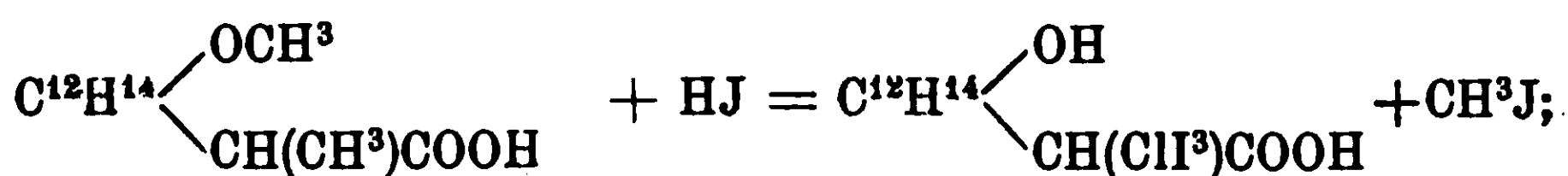
Quantunque esista fra i due campioni preparati nei modi sopra

(¹) Questa Gazzetta, vol. XXIII, parte II, pag. 480.

(²) Ibidem.

indicati una differenza di 10° nel punto di fusione non vi è dubbio sulla loro identità per le seguenti ragioni:

1° Entrambi si scindono nettamente, con acido jodidrico alla ebollizione (127°), in joduro di metile ed acido desmotropo-santonoso, secondo l'equazione seguente:

$$C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\CH(CH^3)COOH\end{array}\right. + HJ = C^{12}H^{14}\left\langle\begin{array}{l}OH\\CH(CH^3)COOH\end{array}\right. + CH^3J;$$

e l'acido desmotropo-santonoso proveniente dall'uno e dall'altro campione è stato identificato coll'esame delle sue proprietà caratteristiche: punto di fusione (175°), potere rotatorio ecc. e di quelle del suo etere metilico: punto di fusione 96°, potere rotatorio, ecc.

2° L'analisi già pubblicata, del campione ottenuto col primo metodo dà risultati vicinissimi al teoretico; infatti:

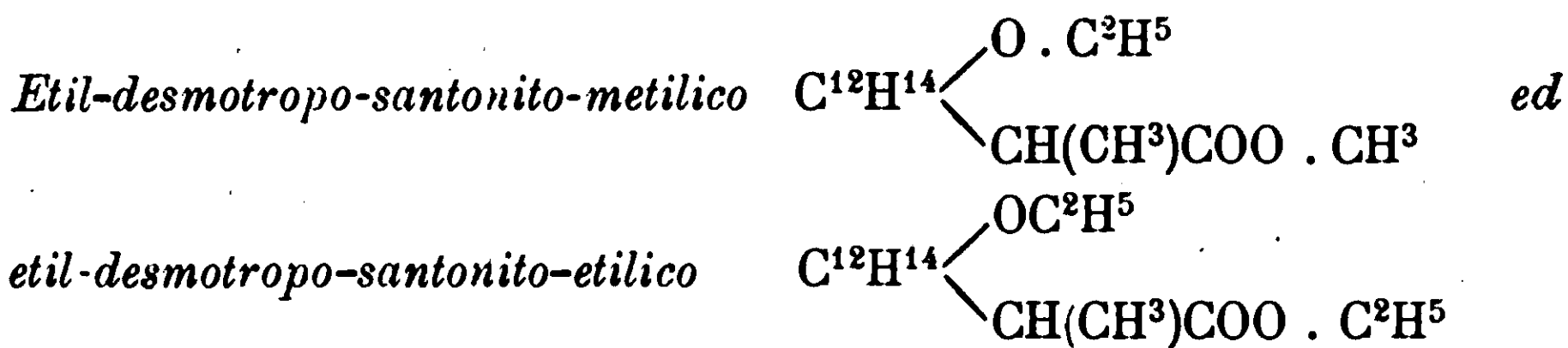
	calcolato	trovato
C	73,28	78,06
H	8,39	8,42

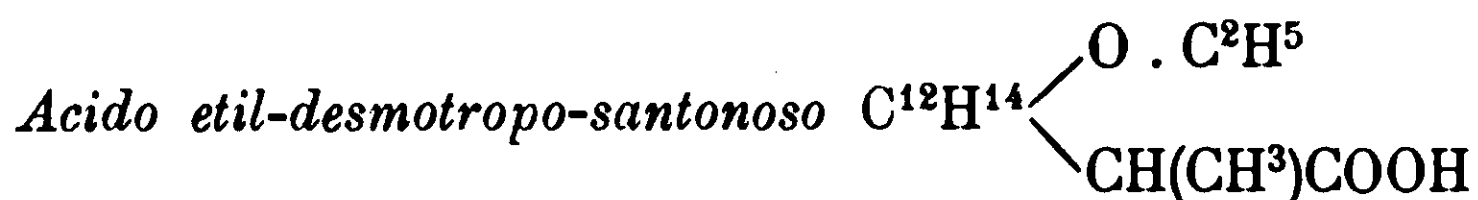
per cui si deve attribuire l'abbassamento del punto di fusione non alle impurezze, ma alla modificazione vischiosa, che inquina quella cristallina.

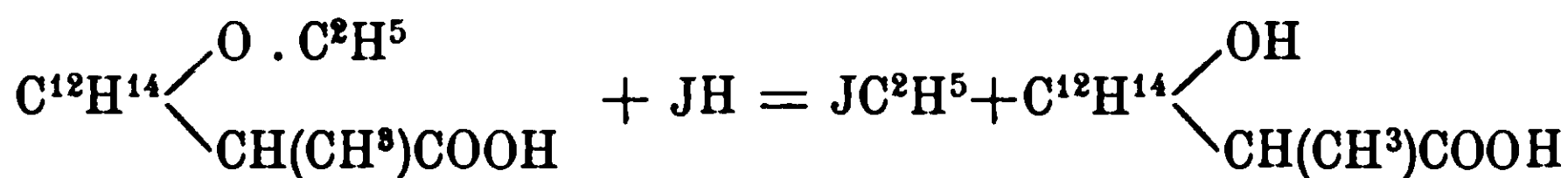
3° Il potere rotatorio dei due campioni preparati con i due differenti metodi conferma l'identità, come risulta da quanto segue:

	I. Metodo	II. Metodo
Solvente	Alcool ass.	Alcool ass.
Concentrazione per %	4,3428	4,2748
Lunghezza del tubo in mm.	219,65	219,65
Temperatura	29°,5	28°
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$	— 4,62	— 4,63
Potere rotatorio specifico	— 48,5	— 49,8
Potere rotatorio molecolare	—127	—129

Etil-desmotropo-santonito-metilico $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} O . C^2H^5 \\ CH(CH^3)COO . CH^3 \end{matrix}\right.$ *ed*

etil-desmotropo-santonito-etilico $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} OC^2H^5 \\ CH(CH^3)COO . C^2H^5 \end{matrix}\right.$

Per azione dell'etilato sodico e del joduro di etile si trasforma col solito metodo il desmotropo-santonito-metilico nell'etil-desmetropo-santonito-metilico e l'acido desmotropo-santonoso nell'etil-desmotropo-santonito-etilico. Questi due derivati bisostituiti sono vischiosi, non riuscii a farli cristallizzare, entrambi sono insolubili nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini, anche bollenti, però trattati con quelle alcooliche a caldo, perdono facilmente il radicale alcoolico del carbossile e si trasformano in un sale dell'acido etil-desmotropo-santonoso.

Acido etil-desmotropo-santonoso $C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} O . C^2H^5 \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}\right.$

Ho preparato l'acido etil-desmotropo-santonoso, sia saponificando con potassa alcoolica i sopra descritti suoi eteri metilico ed etilico, sia riducendo l'etil-desmotropo-santonina con acido acetico e polvere di zinco. L'acido etil-desmotropo-santonoso, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'etere, si presenta in grossi e lucenti prismi triclini, solubili nell'etere, nell'alcool, nell'etere acetico e un po' meno nella ligroina, fusibili a 127^0. Per azione dell'acido jodidrico all'ebollizione, si scinde nettamente in joduro di etile ed acido desmotropo-santonoso secondo l'equazione :

$$C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} O . C^2H^5 \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}\right. + JH = JC^2H^5 + C^{12}H^{14}\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH(CH^3)COOH \end{matrix}\right.$$

Ho identificato i tre campioni di acido desmotropo-santonoso ottenuti per questa scissione dai tre campioni di acido etil-desmotropo-santonoso, preparati con i varii metodi suaccennati, esaminando sopratutto il punto di fusione (175^0), il potere rotatorio ed il punto di fusione dell'etere metilico (96^0).

Il potere rotatorio dell'acido etil-desmotropo santonoso risulta dal seguente specchio :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per $^0/_0$	4,16
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{28°}$	— 4,31
Potere rotatorio { specifico	— 47,2
Potere rotatorio { molecolare	—130

La forma cristallina di quest'acido fu studiata dal dottor Luigi Brugnatelli, il quale gentilmente mi comunicò i seguenti risultati :

L'*acido etil-desmotropo-santonoso* cristallizza nel sistema triclino. Essendo otticamente attivo i suoi cristalli dovrebbero appartenere al gruppo asimmetrico di questo sistema. Tutti i cristalli osservati però presentano uno sviluppo delle forme perfettamente oloedrico.

Forme osservate :

$$\{100\},\ \{010\},\ \{001\},\ \{1\bar{1}0\},\ \{0\bar{1}1\},\ \{\bar{1}01\},\ \{\bar{1}11\}$$

Costanti csistallografiche :

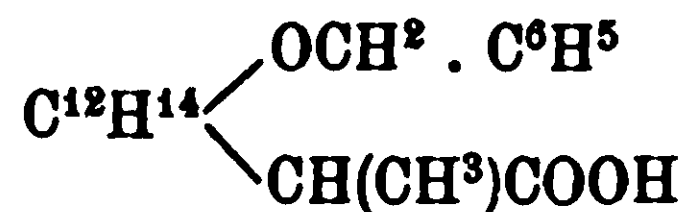
$$a : b : c = 1,1269 : 1 : 0,6013$$
$$A = 69^0,40' \quad B = 130^0,47' \quad C = 119^0,52'$$

dedotte dagli angoli fondamentali :

$$(100) : (001) = 53^0,48'$$
$$(100) : (0\bar{1}0) = 112^0,26'$$
$$(001) : (0\bar{1}0) = 88^0,\ 4'$$
$$(010) : (\bar{1}11) = 70^0,31'$$
$$(100) : (\bar{1}11) = 74^0,44'$$

I cristalli hanno sempre aspetto prismatico secondo [001]. Sono dotati di sfaldatura perfetta secondo {001}. Dalle lamine di sfaldatura emerge uno degli assi ottici. Fu constatata la estinzione inclinata su tutte le facce della zona verticale.

Acido benzil-desmotropo-santonoso

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} OCH^2 . C^6H^5 \\ CH(CH^3)COOH \end{cases}$$

In quest'Istituto chimico N. Castoro ottenne per riduzione della benzil-desmotropo-santonina con acido acetico e polvere di zinco l'acido benzil-desmotropo-santonoso, nelle medesime condizioni già da me qui descritte per la preparazione degli acidi desmotropo e levo-santonosi dalle due corrispondenti santonine desmotropiche.

Si purifica facilmente, perchè fa con carbonato sodico, il sale sodico molto meno solubile a freddo che a caldo e ben cristallizzato in laminette lucenti.

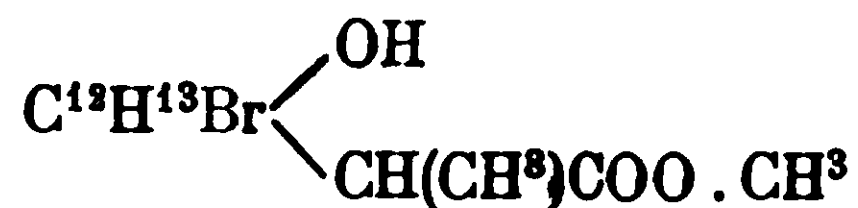
L'acido puro cristallizza in piccoli prismi; solubili nell' alcool e nell'etere, e fonde a 120-121°.

L'analisi ha dato al Castoro risultati che corrispondono perfettamente colla formola $C^{22}H^{26}O^3$.

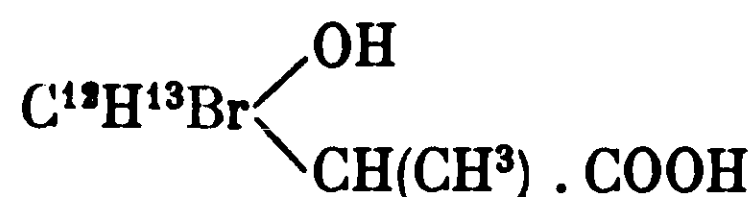
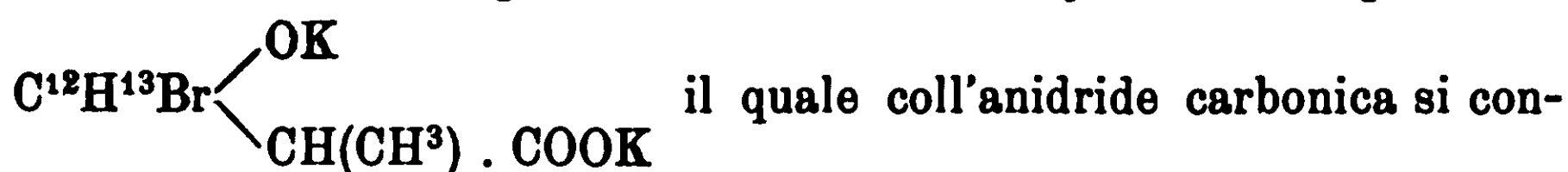
Il potere rotatorio dell'acido benzil-desmotropo-santonoso risulta dai seguenti dati:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per °/₀	4,0596
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ 18°	— 3,505
Potere rotatorio { specifico	— 39,3
Potere rotatorio { molecolare	—133

Bromo-desmotropo-santonito-metilico

$$C^{12}H^{13}Br\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)COO . CH^3 \end{cases}$$

Il desmotropo-santonito-metilico disciolto nel cloruro di carbonio raffreddato in un misto di neve e sale, reagisce teoreticamente con una sola molecola di bromo, sviluppandone una di acido bromidrico e trasformandosi nel bromo-desmotropo-santonito-metilico, che resta come uno sciroppo, quando si evapora il cloruro di car-

bonio. Non son riuscito a cristallizzare questo bromo-derivato. Per purificarlo si discioglie nell' etere e si agita con soluzione di carbonato sodico, che elimina l'acido bromidrico; oppure si discioglie a freddo in una soluzione acquosa o concentrata di idrato sodico e subito si riprecipita con anidride carbonica.

Acido bromo-desmotropo-santonoso

Riscaldando per poco tempo il bromo-desmotropo-santonito-metilico, sciolto in una soluzione acquosa e concentrata di idrato potassico, si forma il potassio-bromo-desmotropo-santonito-potassico $C^{12}H^{13}Br\langle{}^{OK}_{CH(CH^3) . COOK}$ il quale coll'anidride carbonica si converte nel sale $C^{12}H^{13}Br\langle{}^{OH}_{CH(CH^3) . COOK}$, che si depone amorfo, voluminoso e che si discioglie per aggiunta di molt'acqua. Dalla soluzione acquosa dei suddetti composti potassici l' acido solforico precipita l'acido bromo-desmotropo-santonoso vischioso. Si purifica aggiungendo alla soluzione eterea poco, a poco, della ligroina, che determina la separazione della parte più impura, sotto forma di una resina che aderisce alle pareti del recipiente; quindi svaporando nel vuoto la soluzione filtrata, si ottiene l' acido cristallizzato in aghetti solubilissimi nell' alcool e nell'etere, che contengono come i cristalli dei due acidi isomeri, levo e destro α-bromo-santonosi, del solvente incluso, o combinato.

Perdono il solvente al punto di fusione 92⁰. La quantità del solvente è però circa la metà di quella contenuta dai cristalli dei due suddetti isomeri, come risulta dai seguenti dati :

I. gr. 0,3172 di acido bromo-desmotropo-santonoso, cristallizzato e seccato all' aria, perdono al punto di fusione gr. 0,0140 di etere misto ad un po' di ligroina.

H. gr. 1,1151 perdono al punto di fusione gr. 0,0492 di solvente.

	Solvente per $^0/_0$
I.	4,41
II.	4,41

Invece la quantità del solvente contenuta dai cristalli dell' isomero destro è 9,71 per $^0/_0$ e dell'isomero levo è 11,15 per $^0/_0$.

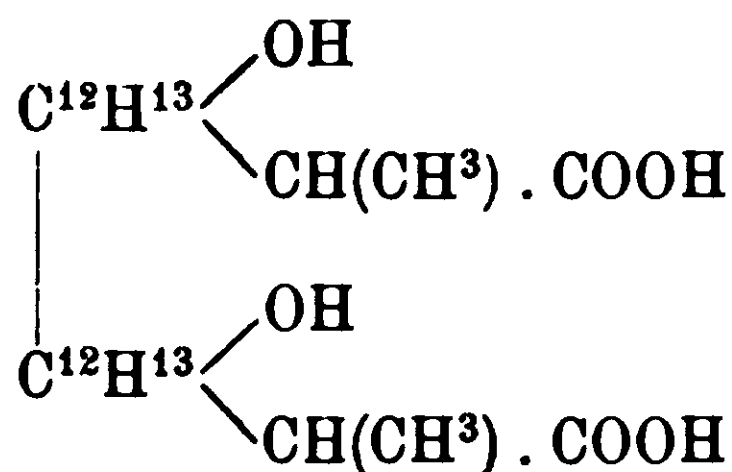
La quantità di bromo contenuta dall' acido bromo-desmotroposantonoso, corrisponde per la formola $C^{15}H^{19}BrO^3$, infatti :
Gr. 0,3032 di acido fuso danno gr. 0,1704 di AgBr.

	calcolato	trovato
Br	24,41	23,92

Il potere rotatorio risulta :

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per $^0/_0$	4,2636
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D$ $^{15°}$	— 4,715
Potere rotatorio { specifico	— 50,4
Potere rotatorio { molecolare	—165

Acido desmotropo-di-santonoso

$$\begin{array}{l} C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3).COOH \end{cases} \\ | \\ C^{12}H^{13}\begin{cases} OH \\ CH(CH^3).COOH \end{cases} \end{array}$$

Il cloruro ferrico trasforma l'acido desmotroposantonoso, sciolto in acido acetico diluito, nel corrispondente acido di-santonoso in un modo del tutto analogo a quello già descritto, per la preparazione degli altri acidi di-santonosi.

L'acido desmotropo-di-santonoso differisce dai suoi isomeri: 1° per essere un po' più solubile nell'alcool e nell'acido acetico; 2° perchè cristallizza in laminette fusibili a 254-255^0; 3° perchè il suo potere

rotatorio è minore di quello dei due suoi acidi attivi:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione della soluzione per %	4,00
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{21°}$	— 5,67
Potere rotatorio { specifico	— 64,5
Potere rotatorio { molecolare	—319

Per gli acidi levo e destro di-santonosi $(\alpha)_D{}^{21°}$ e $= \pm$ 85,9.

Il potere rotatorio specifico dei tre acidi di-santonosi attivi è più elevato di quello degli acidi santonosi corrispondenti; e se questi valori vengono moltiplicati rispettivamente pel peso molecolare risulta, che gli acidi di-santonosi hanno un potere rotatorio molecolare che supera il doppio di quello degli acidi santonosi corrispondenti.

È degno di nota il seguente fatto:

La differenza fra i poteri rotatorî specifici dell'acido levo-di-santonoso e dell'acido desmotropo-di-santonoso è uguale a quella che esiste fra il potere rotatorio specifico dell'acido levo-santonoso e del desmotropo-santonoso; per cui è anche uguale la differenza fra i poteri rotatori specifici degli acidi disantonosi attivi e dei corrispondenti acidi santonosi:

	Pot. rotatorio specifico	Peso molecolare	Pot. rotatorio molecolare
Acide levo-di-santonoso	—85,8	494	—424
„ desmotropo-di-santonoso . .	—64,5		—319
Differenza. . .	—21,3		—105
Acido levo-santoso	—74,3	248	—184
„ desmotropo-santonoso . . .	—53,3		—132
Differenza . . .	—21,0		— 52

Aeido destro-di-santonoso	+85,9	494	+424
„ deetro-santonoso	+74,6	248	+185
Differenza . . .	+11,3	246	+239
Acido levo-di-aantonoso.	—85,8	494	—424
„ levo-santonoso.	—74,3	248	—184
Differenza . . .	—11,5	246	—240
Acido desmotropo-di-santonoso . .	—64,5	494	—319
„ desmotropo-santonoso . . .	—53,8	248	—132
Differenza . . .	—11,2	246	—187

Sulla trasformazione dell'acido desmotropo-santonoso nell' acido levo-santonoso.

La rassomiglianza perfetta del comportamento chimico dell'acido desmotropo-santonoso con quello degli altri tre acidi santonosi: destro, levo e racemo e l'analoga derivazione degli acidi desmotropo e levo, da due desmotropo-santonine isomere, rappresentabili entrambe in un piano colla stessa formola di struttura, furono le ragioni per le quali sempre ho ritenuto molto stretta la parentela dell'acido desmotropo con gli altri tre acidi santonosi; e possibile la sua trasformazione in uno di questi e più probabilmente nel levo-santonoso [1].

Anzi sul primo ho creduto potere facilmente convertire l' acido desmotropo nell'acido levo, per azione dell'idrato potassico a 200°; come ho trasformato la desmotropo-santonina, che ridotta genera l'acido desmotropo-santonoso, nella iso-desmotropo-santonina, che

[1] " Sopra un isomero della santonina ed un nuovo isomero dell' acido santonoso ". Rend. R. Acc. Lincei 1893, 1° sem., vol. II, pag. 494.—" Sopra nn altro nuovo isomero della santonina e sopra un altro nuovo isomero dell'acido santonoso ". Rend. R. Acc. Lincei 1893, 2° sem., voi. II, pag. 175. — " Sulla struttura degli acidi santonosi ". Rend. R. Acc. 1898, 1° sem., voi. IV, pag. 68.

genera l'acido levo-santonoso. Ma i risultati furono negativi; infatti, riottenni l'acido desmotropo-santonoso inalterato, che suddiviso in tre campioni colla cristallizzazione frazionata fondeva costantemente a 175°.

Allora ho voluto vedere se l'acido desmotropo riscaldato a 300° desse come l'acido destro-santonoso (¹) un'anidride, ed in tal caso se questa rigenerasse l'acido dal quale deriva, come fa l' anidride dell'acido destro, oppure un altro acido santonoso.

Ecco i risultati ottenuti :

L' acido desmotropo-santonoso riscaldato fra 295 e 305°, in un bagno in lega metallica, per 2 ore, elimina dell'acqua senza svolgere nemmeno una traccia di gas, e si trasformà in una massa oleosa, che per raffreddamento si solidifica, assumendo l' aspetto di una resina trasparente e fragile, di color paglierino simile all'anidride dell'acido destro-santonoso; è infatti anch'essa un'anidride derivante dall'eliminazione di una molecola di acqua per ogni due molecole di acido desmotropo, come risulta dalla seguente determinazione :

Gr. 11,68 di acido desmotropo-santonoso scaldati fra 295 e 305° perderono gr. 0,42 di acqua.

	calcolato	trovato
H^2O	3,63	3,60

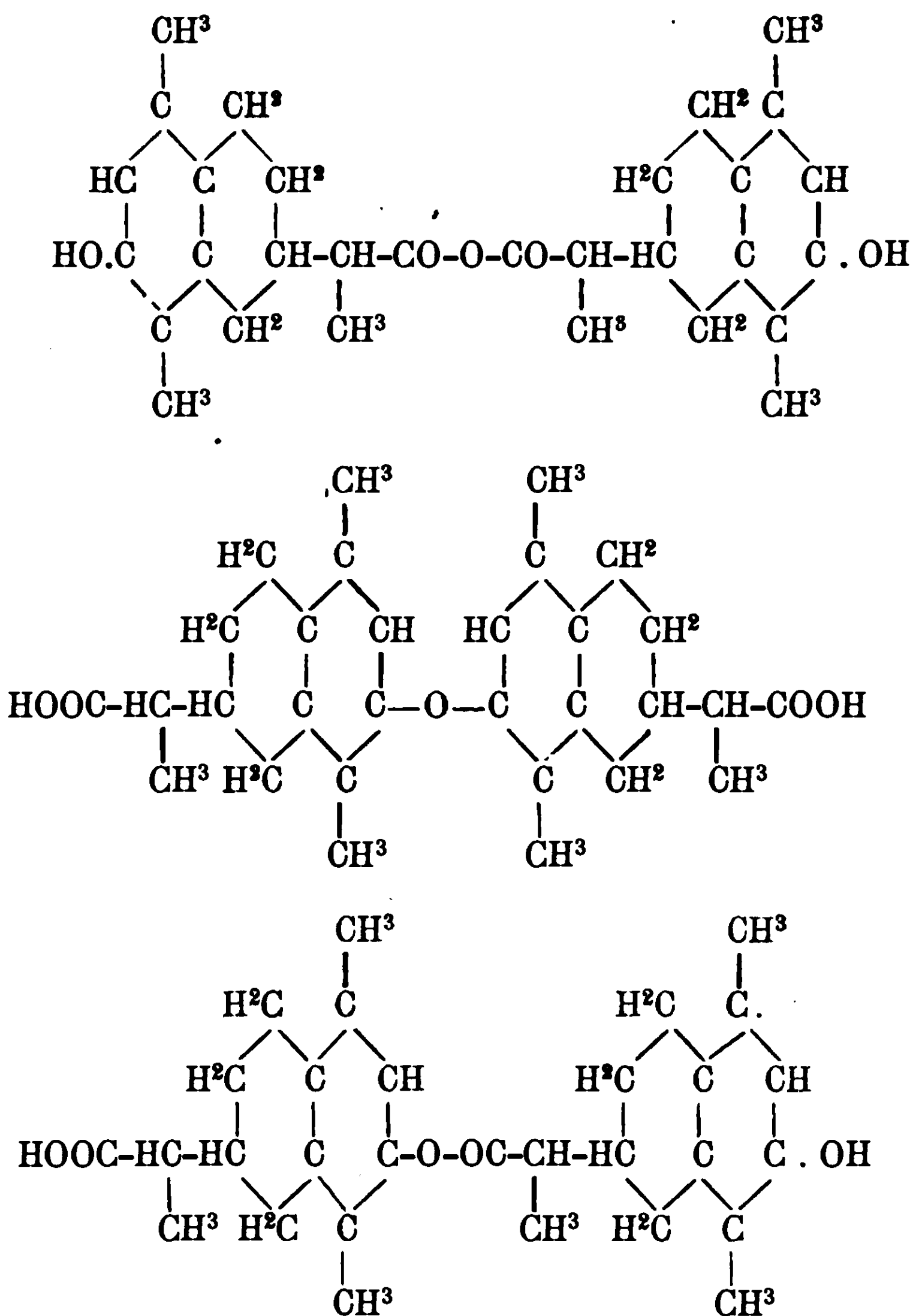
Questa sostanza, come l'anidride dell'acido destrosantouoso, non si discioglie facilmente nell'alcool e nell'etere, però col tempo quest'ultimo solvente ne discioglie una gran parte, lasciando indietro un poco di sostanza polverosa, bianca, quasi insolubile.

Per svaporamento dell'etere si riottiene l'anidride col suo aspetto resinoso.

L' eliminazione dell' acqua dall' acido desmotropo-santonoso può essere avvenuta fra i carbossili, o fra gli ossidrili naftolici, o fra

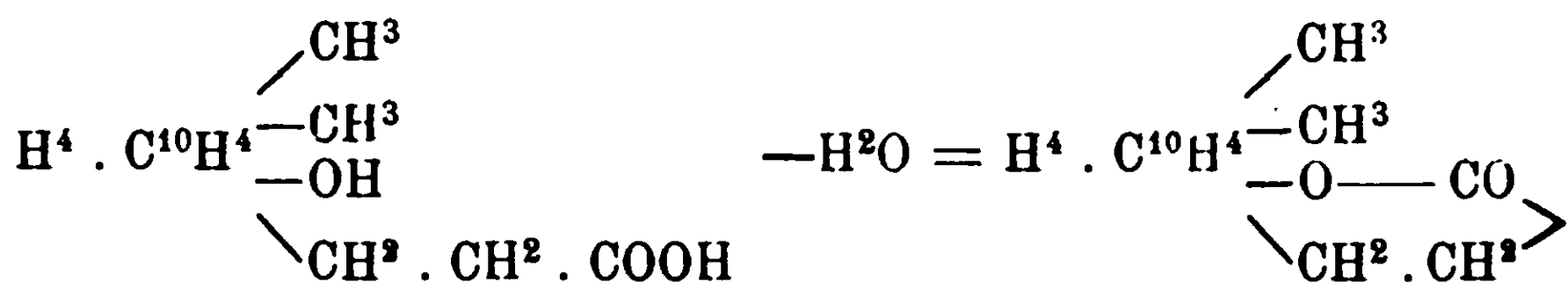
(¹) S. Cannizzaro, " Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonoso ". Gazz. chim. Ital., vol XIII, pag. 387.

un carbossile ed un ossidrile di due molecole, per cui all'anidride spetta una di queste tre formole di struttura:

```
         CH3                                            CH3
          |                                              |
          C    CH2                                 CH2  C
        /   \ /   \                                 / \ /  \
     HC      C     CH2                          H2C    C     CH
      |      |      |                             |    |      |
   HO.C      C     CH-CH-CO-O-CO-CH-HC      C     C.OH
        \   / \   /    |              |       \   / \   /
          C    CH2    CH3            CH3       CH2  C
          |                                              |
         CH3                                            CH3

                         CH3               CH3
                          |                 |
               H2C        C                 C     CH2
                   /  \  /  \             /  \   /  \
           H2C         C      CH      HC       C      CH2
             |         |       |       |       |       |
   HOOC-HC-HC          C       C---O---C       C      CH-CH-COOH
        |      \      / \     /          \   /  \   /      |
       CH3     H2C        C               C      CH2      CH3
                          |               |
                         CH3             CH3

                          CH3                           CH3
                           |                             |
                 H2C       C                    H2C      C.
                    /  \  /  \                     /  \  /  \
            H2C          C     CH           H2C         C     CH
              |          |      |             |         |      |
   HOOC-HC-HC            C      C-O-OC-CH-HC           C      C.OH
         |      \      /  \    /        |      \      /  \   /
        CH3     H2C         C          CH3     H2C         C
                            |                              |
                           CH3                            CH3
```

La prima e la terza formola rappresentano le strutture più probabili; ma è anche possibile che l'anidride sia un miscuglio di due, o di tutte e tre queste probabili anidridi; poichè, come ho già detto, l'etere non discioglie completamente il prodotto della reazione e quella parte che esso discioglie non è poi completamente solubile, anche dopo una lunga digestione in una soluzione acquosa di carbonato sodico. Il prof. Cannizzaro [1], non avendo determinato

[1] Loco citato, pag. 894.

l'acqua eliminata dall'acido destro-santonoso a 300^0, indicò la formazione dell'anidride, colla seguente equazione:

$$H^4 \,.\, C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \\ CH^2 \,.\, CH^2 \,.\, COOH \end{cases} - H^2O = H^4 \,.\, C^{10}H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ O \text{——} CO \\ CH^2 \,.\, CH^2 \end{cases}$$

considerando tale sostanza come un' anidride interna, nella quale il residuo dell'acido propionico avendo perduto l'ossidrile acido si sarebbe attaccato all'ossigeno fenico come negli eteri dei fenoli.

Avrei potuto convertire tutta l'anidride grezza ottenuta dall' acido desmotropo-santonoso nell' acido corrispondente colla potassa alcoolica, come il prof. S. Cannizzaro ritrasformò quella dell'acido destro-santonoso; ma non lo feci nel timore che se avessi riottenuto, invece dell' acido desmotropo-santonoso, un altro acido isomero, non avrei potuto più sapere se tale trasformazione dovesse attribuirsi all' azione del calore, oppure all' azione della potassa alcoolica. Perciò rivolsi le mie ricerche su quella parte di anidride, che è solubile nell' etere e che lentamente a freddo si discioglie nelle soluzioni acquose di carbonato sodico. Da queste con acido cloridrico precipitai un acido, che non era il desmotropo-santonoso; ma il levo-santonoso, come risulta dai seguenti caratteri di due campioni ottenuti colla cristallizzazione frazionata:

1° I due campioni, come l'acido levo, fondono fra 179-180^0 e cristallizzano in piccoli aghi.

2° Il potere rotatorio determinato nel primo campione diede i seguenti valori:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per $^0/_0$	3,9088
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D{}^{10^\circ}$	— 6,45
Potere rotatorio specifico	— 75,1

Questi valori corrispondono con quelli ottenuti da un campione di acido levo-santonoso (dalla isodesmotropo-santonina), per il quale ho trovato

$$(\alpha)_D{}^{28^\circ} = -\,74,5;$$

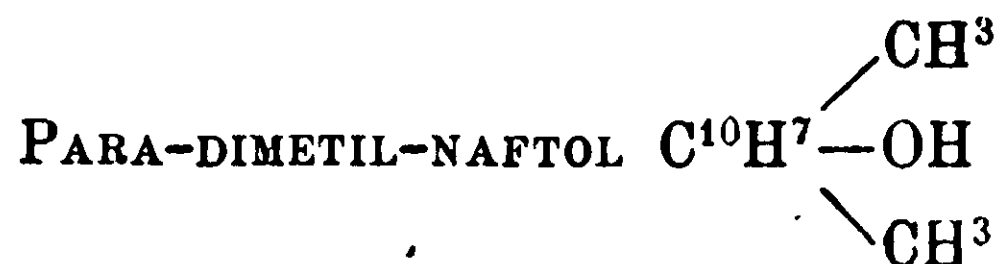
mentre per l'acido desmotropo-santonoso $(\alpha)_D{}^{18^\circ}$ e $= -\,53,3$.

3° L'etere etilico ottenuto dal secondo campione fonde a 116°, come quello dell'acido levo-santonoso presentandone le stesse apparenze e gli stessi caratteri di solubilità.

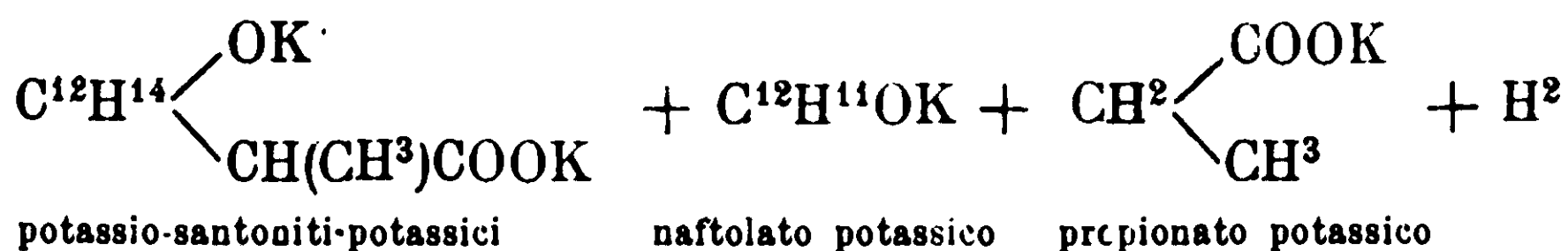
4° L'etere etilico mescolato con un peso uguale di destro-santonito etilico dà il racemo-santonito etilico fusibile a 125°.

L'acido desmotropo-santonoso si trasforma perciò in uno degli altri tre acidi santonosi: appunto nel levo, come avevo dubitato; così tutti i quattro acidi santonosi conosciuti devono considerarsi probabilmente come stereo-isomeri.

Azione dell'idrato potassico sui quattro acidi santonosi.

Para-dimetil-naftol $C^{10}H^{7}\begin{cases} CH^3 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$

Ho fuso coll'idrato potassico i quattro acidi santonosi, essi si scindono tutti nettamente in dimetil-naftol, idrogeno ed acido propionico secondo l'equazione:

$$C^{12}H^{14}\begin{cases} OK \\ CH(CH^3)COOK \end{cases} = C^{12}H^{11}OK + CH^2\begin{cases} COOK \\ CH^3 \end{cases} + H^2$$

potassio-santoniti-potassici — naftolato potassico — propionato potassico

Il dimetil-naftol derivante dai 4 acidi santonosi è identico a quello ottenuto, con piccolo rendimento, da Cannizzaro e Carnelutti [1], per azione della barite sugli acidi destro e racemo-santonosi e da Cannizzaro fra i prodotti della distillazione dell'acido destro-santonoso [2].

Ho fatto le decomposizioni nel modo seguente:

S'introducono in un pallone di vetro, poco fusibile e con pareti resistenti, parti uguali di acido santonoso, d'idrato potassico puro e di acqua; si adatta al pallone un tubo di sviluppo alto un metro che pesca in un bagno di mercurio e si riscalda in bagno di lega fra 300 e 360°. A questa temperatura la massa fonde in un liquido

(1) Gazz. chim. ital. vol. XII, pag. 460.
(2) „ „ „ „ XIII, „ 385.

vischioso, giallognolo, che man, mano, va sempre più imbrunendo e sviluppa idrogeno, che determina un forte rigonfiamento. La reazione è completa quando diminuisce il rigonfiamento ed il liquido divenuto più mobile si riunisce in fondo svolgendo ancora qualche bollicina d'idrogeno. Allora si toglie subito il palloncino dal bagno, perchè talvolta per un altro solo minuto di riscaldamento avviene uua decomposizione profonda, con sviluppo d'idrocarburi e carbonizzazione della massa.

Ho fatto anche queste fusioni nel vuoto, però con pessimi risultati; mentre il rendimento è quasi teoretico, tanto per il dimetilnaftol, quanto per l'acido propionico e per l'idrogeno e quest'ultimo poi è sempre esente d'idrocarburi, quando le fusioni sono fatte in atmosfera di vapor d'acqua, colle precauzioni sopra ricordate e con un grammo d'acido santonoso per volta.

Dalla soluzione acquosa della massa fusa, che contiene oltre al naftolato ed al propionato potassici un po' di silicato proveniente dal vetro del recipiente [1], coll'anidride carbonica si precipita il dimetilnaftol insieme alla silice, dalla quale si separa digerendo il precipitato seccato nell'etere e filtrando. Si purifica il naftol per distillazione nel vuoto ed anche alla pressione ordinaria, o meglio in corrente di vapore.

Il para-dimetilnaftol cristallizza in aghi splendenti, fonde fra 135 e 136°, bolle con leggero imbrunimento alla pressione di 760 mm. a 315-316°, sublima già sotto i 100°; è solubilissimo nell'etere, nell'alcool, nell'acido acetico, poco nell'acqua bollente e pochissimo in quella fredda, alla quale comunica una bella fluorescenza azzurra. Si discioglie facilmente a freddo nelle soluzioni degli idrati alcalini.

Riscaldato con metilato sodico e joduro di metile, in apparecchio a ricadere a pressione, dà il dimetil-naftolato metilico $C^{10}H^{7}\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases}$ [2], che si purifica distillandolo in corrente di vapore e che dall'alcool metilico cristallizza in bei prismi fusibili a 68°.

[1] Quest'inconveniente si eviterebbe coll'uso di recipienti metallici, inattaccabili dall'idrato potassico; ma non sono consigliabili, non permettendo l'osservazione dell'andamento della fusione in tutta la massa, che è così indispensabile per la buona riuscita dell'operazione.

[2] Cannizzaro e Carnelutti (Questa Gazzetta voi. XII, pag. 407).

Questo etere essendo caratteristico sempre mi ha servito per identificare il dimetil-naftol.

Ho separato e determinato l'acido propionico nel modo seguente: Il liquido dal quale s'è separato il naftol e la silice mediante l'anidride carbonica si acidifica con acido solforico puro (nel caso che si ottenga un leggero precipitato di acido santonoso inalterato si filtra) e si distilla in corrente di vapore, sinchè le ultime porzioni non hanno più reazione acida. Si saturano le acque distillate con un leggero eccesso di idrato baritico, si concentrano, si portano a secco in corrente di anidride carbonica; si riprende il residuo con pochissima acqua per disciogliere il propionato di bario, che infine si precipita appena colorato con alcool assoluto, mentre restano disciolte le materie estranee, trascinate dal vapor d'acqua.

Ho analizzato l'acido propionico sotto forma di propionato di argento, che si separa aggiungendo alla soluzione bollente di propionato di bario, convenientemente diluita, un leggero eccesso di nitrato d'argento e facendo bollire per mezz'ora. Le ultime tracce di materie estranee vengono così ossidate; separato l'argento ridotto per filtrazione si ha una soluzione perfettamente scolorata, che per raffreddamento depone il propionato d'argento ben cristallizzato e purissimo.

Ecco i risultati analitici di alcuni campioni di propionato d'argento provenienti dalla scomposizione degli acidi racemo, desmotropo e santonosi:

I. gr. 0,3845 di propionato di argento (dal racemo) danno gr. 0,2298 di Ag.

II. gr. 0,3171 (dal desmotropo) danno gr. 0,1885 di Ag.

III. gr. 0,2961 (dal desmotropo) danno gr. 0,2152 di CO^2 e gr. 0,0738 di H^2O.

	calcolato per	trovato		
	$Ag . C^3H^5O^2$	I.	II.	III.
Ag	59,59	59,76	59,45	—
C	19,92	„	„	19,82
H	2,77	„	„	2,77

La scomposizione degli acidi santonosi in dimetil-naftol ed acido propionico è quasi teoretica, anzi teoretica se si considerano le perdite inevitabili, come risulta dai seguenti dati:

I. gr. 5 di acido desmotropo-santonoso fusi coll'idrato potassico,

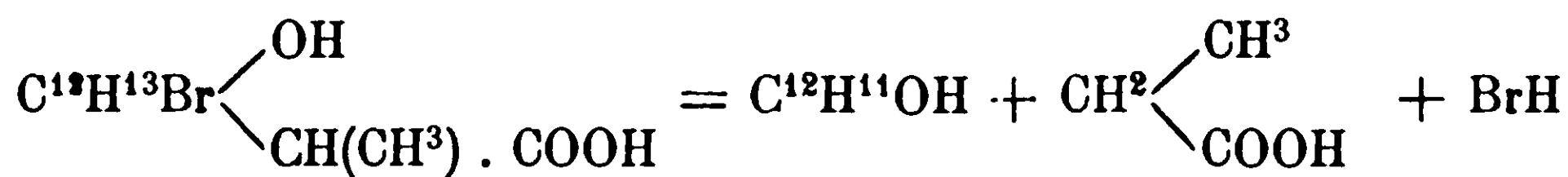
in 5 palloncini, danno gr. 3,375 di dimetil-naftol (fusibile a 132°), gr. 2,43 di propionato di bario secco e cmc. 502,5 di idrogeno umido, misurato a 758,5 mm. e 21°.

II. gr. 5 di acido danno gr. 3,402 di naftol.
III. gr. 5 " " " 3,278 "
IV. gr. 5 " " " 3,297 "

Sostanze		Calcolato per 100 parti	Trovato			
			desmotropo I.	destro II.	levo III.	racemo IV.
Dimetil-naftol	$C^{12}H^{12}O^2$	69,4	67,4	68,0	65,6	66,0
Acido propionico	$C^3H^6O^2$	29,8	25,4	—	—	—
Idrogeno	H^2	0,8	0,8	—	—	
		100,0	93,6			

Azione dell'idrato potassico sull'acido (α)-bromo-destro-santonoso.

Al fine di dimostrare che come si distacca il bromo coll'idrogeno additivo, si deve anche distaccare la catena propionica, ho fatto agire sull'acido α-bromo-destro-santonoso l'idrato potassico a 360°, il quale lo scinde in acido bromidrico, acido propionico e dimetil-naftol (allo stato di sali potassici) secondo l'equazione seguente:

$$C^{12}H^{13}Br\begin{cases} OH \\ CH(CH^3)\,.\,COOH \end{cases} = C^{12}H^{11}OH + CH^2\begin{cases} CH^3 \\ COOH \end{cases} + BrH$$

La scomposizione però di quest'acido bromurato non è teoretica, come quella degli acidi santonosi, poichè in parte il prodotto subisce una scomposizione più profonda con sviluppo di idrocarburi.

Identificai il naftol confrontando i suoi caratteri e quelli del suo etere metilico; l'acido propionico analizzandolo allo stato di sale di argento, come risulta dai seguenti dati:

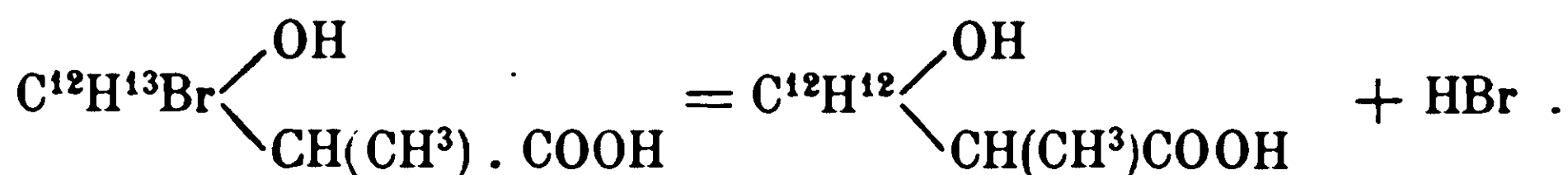
Gr. 0,1466 di sale danno gr. 0,0877 di Ag.

	calcolato per $AgC^3H^5O^2$	trovato
Ag	59,59	59,82

Dopo varii tentativi ho trovato le condizioni opportune per distaccare dall'acido α-bromo-destro-santonoso soltanto l'acido bromidrico: cioè riscaldando coll'idrato potassico fra 220 e 270° per una ventina di minuti. La massa fonde con annerimento, ma senza sviluppo di gas; poi disciolta nell'acqua con anidride carbonica mostra non contenere neanche una traccia di dimetil-naftol; mentre con acido solforico in leggero eccesso, si precipita un acido bruno, molle, difficilissimo a purificarsi, che non ho studiato, solo posso dire che non contiene bromo; infatti questo si trova tutto nel liquido come acido bromidrico e si precipita con Ag^2SO^4 in quantità teoretica: Gr. 2 di acido α-bromo-santonoso, fuso colla potassa fra 230° e 270°, danno gr. 1,16 di AgBr.

	calcolato	trovato
Br	24,4	24,6

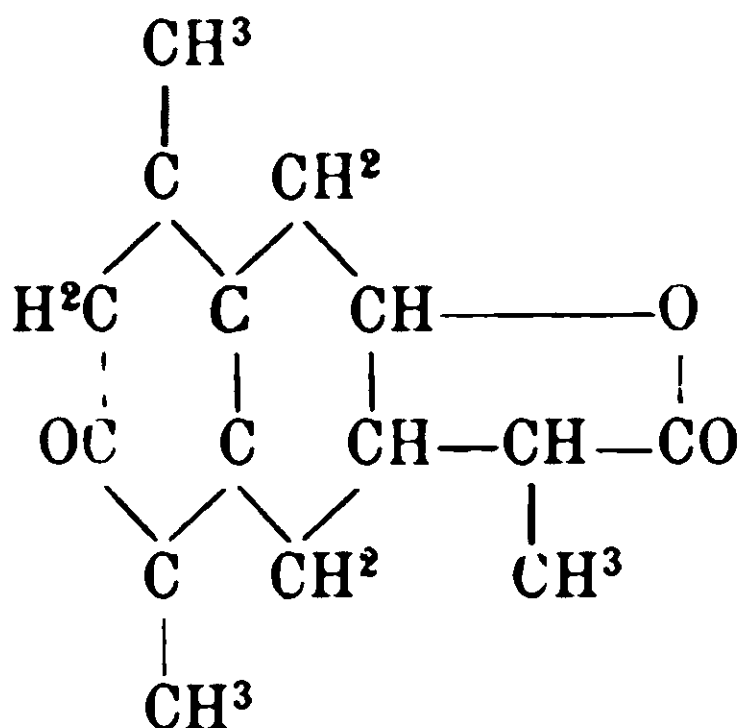
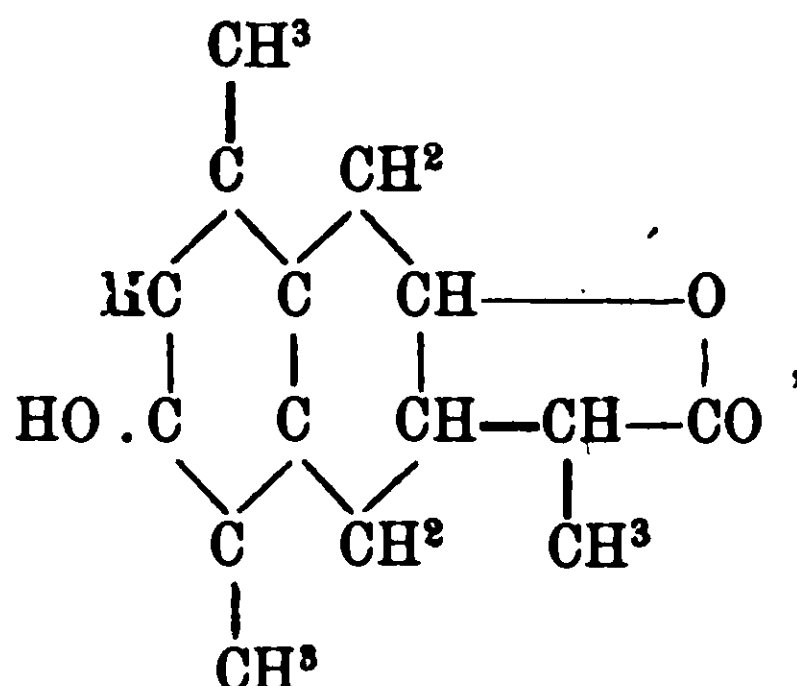
La sostanza che si forma per l'azione moderata dell'idrato potassico sull'acido α-bromo-destro-santonoso, per eliminazione di acido bromidrico soltanto, dovrebbe essere probabilmente un acido santonoso disidrogenato, formatosi nel modo seguente:

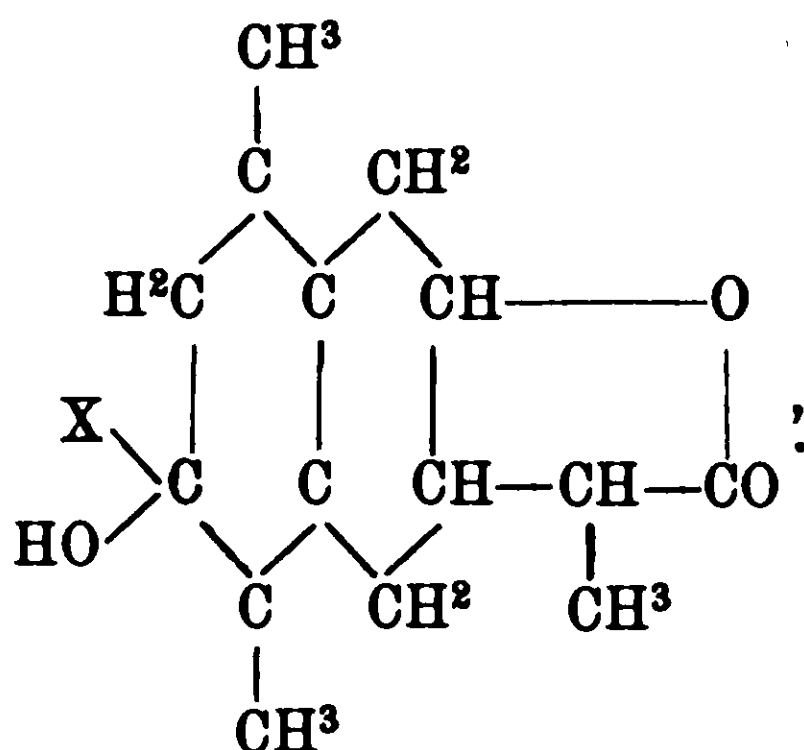
$$C^{12}H^{13}Br\left\langle\begin{matrix}OH\\CH(CH^3).COOH\end{matrix}\right. = C^{12}H^{12}\left\langle\begin{matrix}OH\\CH(CH^3)COOH\end{matrix}\right. + HBr\ .$$

CONCLUSIONI SULLA STRUTTURA DELLE DESMOTROPO-SANTONINE E DEGLI ACIDI SANTONOSI.

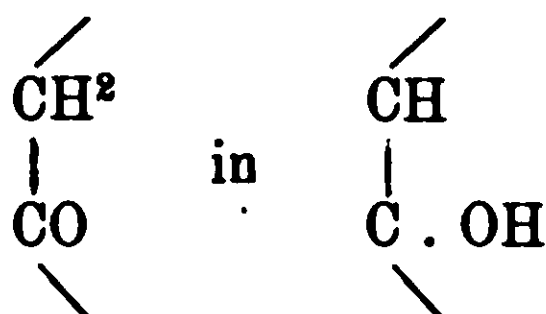
L'acido cloridrico ed il bromidrico trasformano la santonina

```
          CH3
          |
          C   CH2
        /   \ /   \
   H2C    C    CH--------O
    |     |     |        |
   OC     C    CH---CH---CO
     \   / \   /    |
       C    CH2    CH3
       |
       CH3
```

nella desmotroposantonina

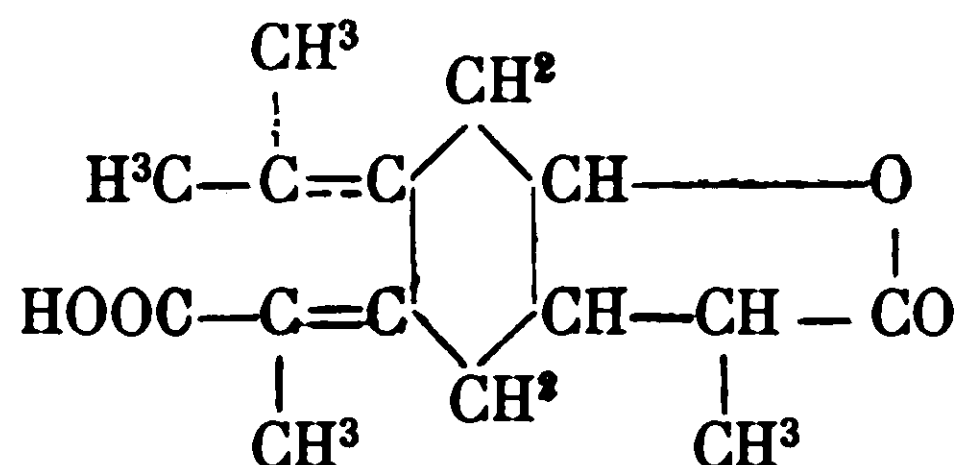
```
               CH³
               |
               C    CH²
             /   \ /   \
         HC       C     CH---------O
         |        |     |          |
      HO . C      C     CH--CH----CO ,
             \   / \   /    |
               C    CH²     CH³
               |
               CH³
```

formando prima, molto probabilmente, il composto alogenato intermedio

```
               CH³
               |
               C    CH²
             /   \ /   \
        H²C       C     CH---------O
         |        |     |          |
      X  |        |     |          |  ;
        \C        C     CH--CH----CO
       /   \    /  \   /    |
     HO      C      CH²     CH³
             |
             CH³
```

risultante dall'addizione d'una molecola di idracido al CO cetonico della santonina, il quale composto spiegherebbe la conversione del gruppo

```
   /              /
 CH²             CH
  |      in       |
 CO              C . OH
   \               \
```

ed il forte potere rotatorio delle soluzioni di santonina negli acidi cloridrico e bromidrico.

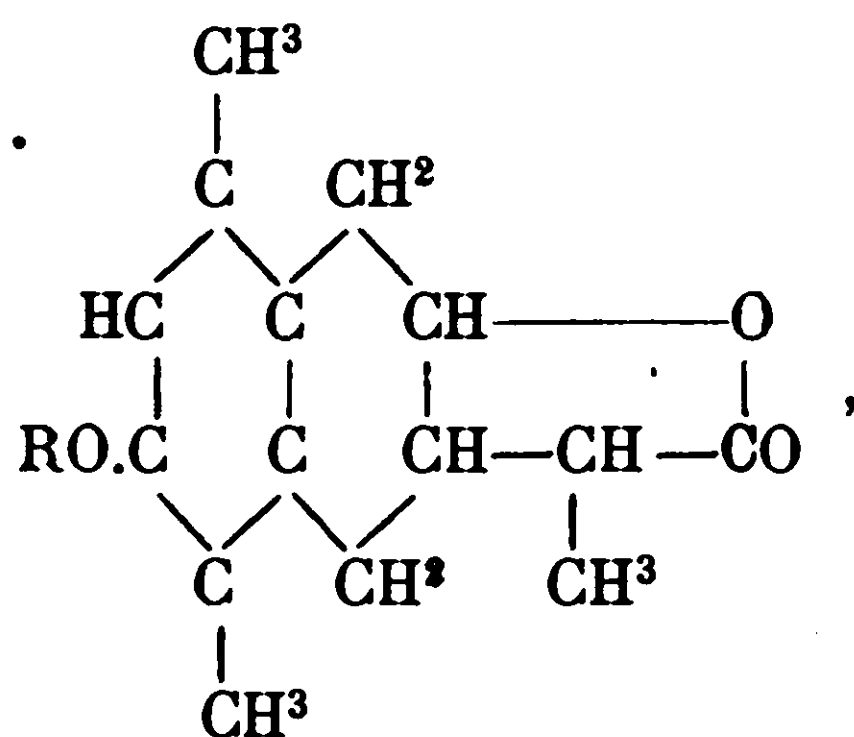
Analogamente, con ugual probabilità, il CO cetonico dell'acido santonico si deve addizionare agli idracidi ed all'acqua, come risulta dalle mie determinazioni di potere rotatorio.

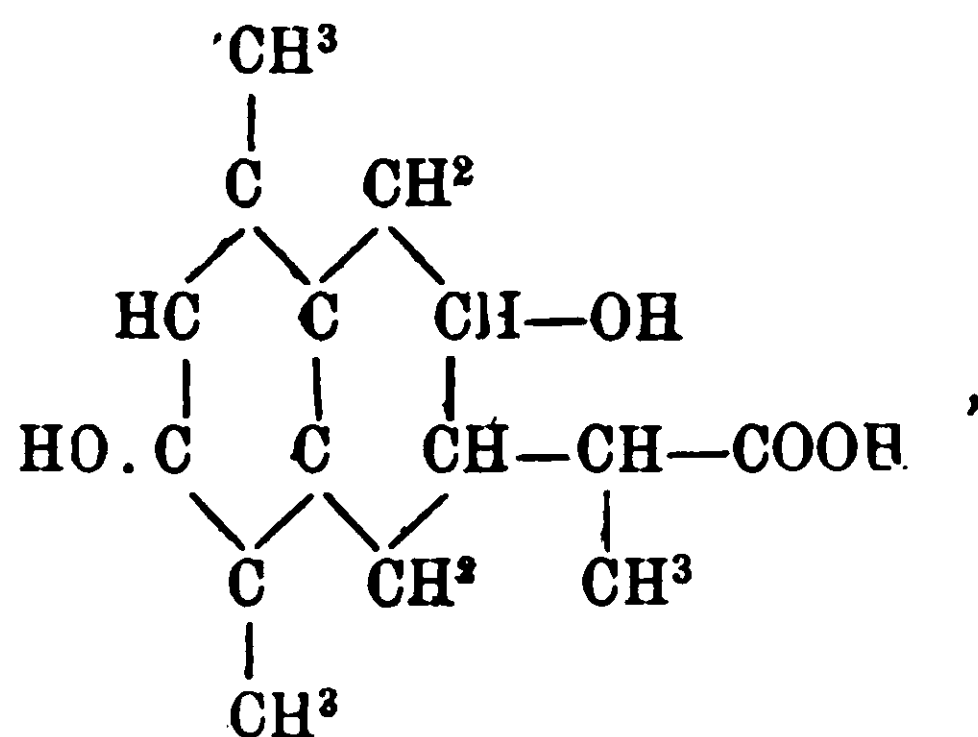
Anche al CO cetonico della santonina si deve addizionare parzialmente acqua e la formazione dell'acido fotosantonico :

```
           CH³
            |      CH²
 H³C—C==C/  \CH———————O
         |   |         |
HOOC—C==C\  /CH—CH — CO
     |      CH²     |
    CH³            CH³
```

dimostra, come pure l'acqua agisce in modo analogo.

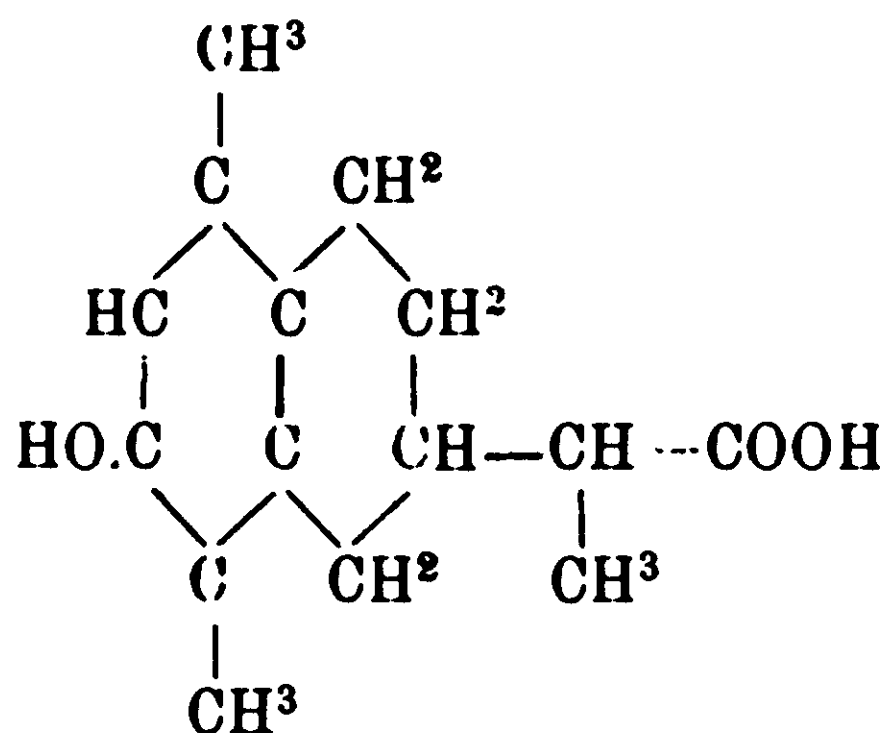
La desmotroposantonina per azione della potassa a 210° si cangia in un suo isomero, che si deve rappresentare in un piano colla stessa struttura, poichè si rassomigliano perfettamente nel loro comportamento chimico, infatti :

1° Esse non reagiscono nè colla fenilidrazina, nè coll' idrossilammina, invece hanno il comportamento dei naftoli, danno derivati acetiliei, metilici, etilici e benzilici rappresentabili dal seguente schema :

```
          CH³
          |
          C   CH²
         / \ / \
      HC    C   CH——————O
      |     |   |       |
   RO.C     C   CH—CH—CO   ,
        \  / \ /   |
          C   CH²  CH³
          |
          CH³
```

2° Come la santonina contengono il gruppo lattonico e per azione degli idrati alcalini ed alcalini terrosi si trasformano nei sali degli acidi desmotropo-santoninici

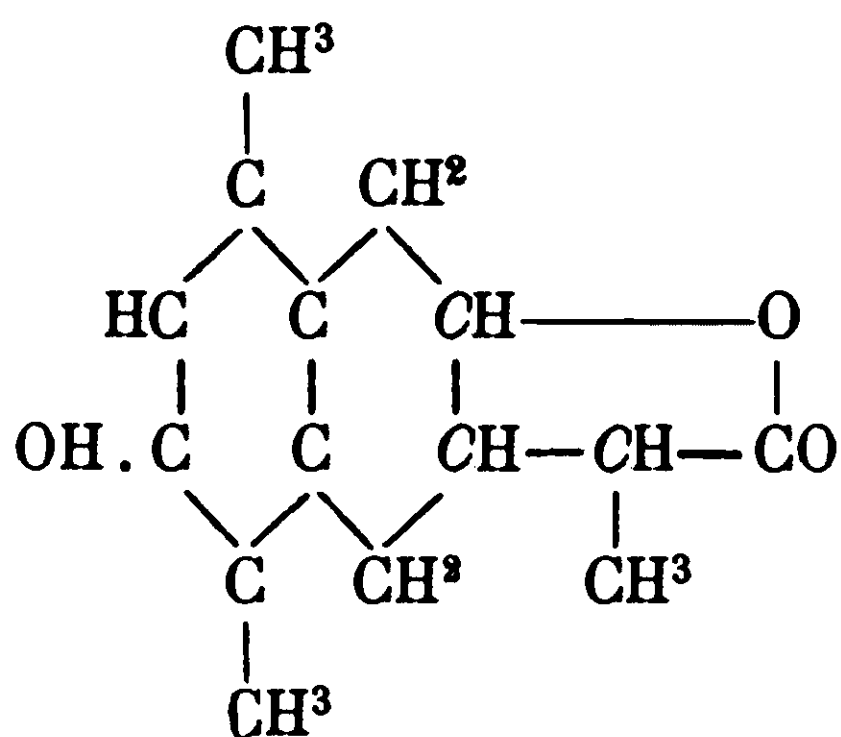
```
          CH³
          |
          C   CH²
         / \ / \
      HC    C   CH—OH
      |     |   |
   HO.C     C   CH—CH—COOH   ,
        \  / \ /   |
          C   CH²  CH³
          |
          CH³
```

che sono anche meno stabili dell' acido santoninico di Hesse.

3° Ridotte si trasformano nel loro corrispondente acido santonoso:

```
        CH3
        |
        C    CH2
      /  \  /  \
    HC    C     CH2
    |     |     |
  HO.C    C     CH—CH—COOH
      \  / \  /     |
        C    CH2    CH3
        |
        CH3
```

Dopo ciò si può ritenere che le due desmotroposantonine differiscano fra loro, soltanto per una diversa configurazione nello spazio.

La minore solubilità ed il punto di fusione (260°) così elevato della desmotroposantonina in confronto dell'isodesmotroposantonina, fusibile a (189°), potrebbero far ritenere la prima un polimero della seconda; ma la grandezza molecolare della desmotroposantonina oorrisponde per la formola semplice $C^{15}H^{18}O^{3}$. Ciò però non esclude che essa possa essere (come i racemo-composti) dissociata in soluzione.

Dalla struttura che si deve attribuire alle desmotroposantonine

```
        CH3
        |
        C    CH2
      /  \  /  \
    HC    C     CH———————O
    |     |     |        |
  OH.C    C     CH—CH—CO
      \  / \  /     |
        C    CH2    CH3
        |
        CH3
```

risulta la disimmetria di tre atomi di carbonio; percui, almeno per ora, è molto azzardato il voler precisare con configurazioni nello spazio la struttura dei due isomeri.

Aggiungerò che la santonina trattata coll'idrato potassico a 210^0, nelle stesse condizioni che permettono di trasformare la desmotropo-santonina nel suo isomero, si converte nell' acido santonico; percui è forse possibile qualche analogia fra la struttura nello spazio di quest'acido con quella dell'isodesmotroposantonina.

Dalle strutture della santonina e delle due desmotroposantonine, gli acidi santonosi, che da esse derivano per fissazione di due atomi di idrogeno, potrebbero avere una delle tre seguenti formolo:

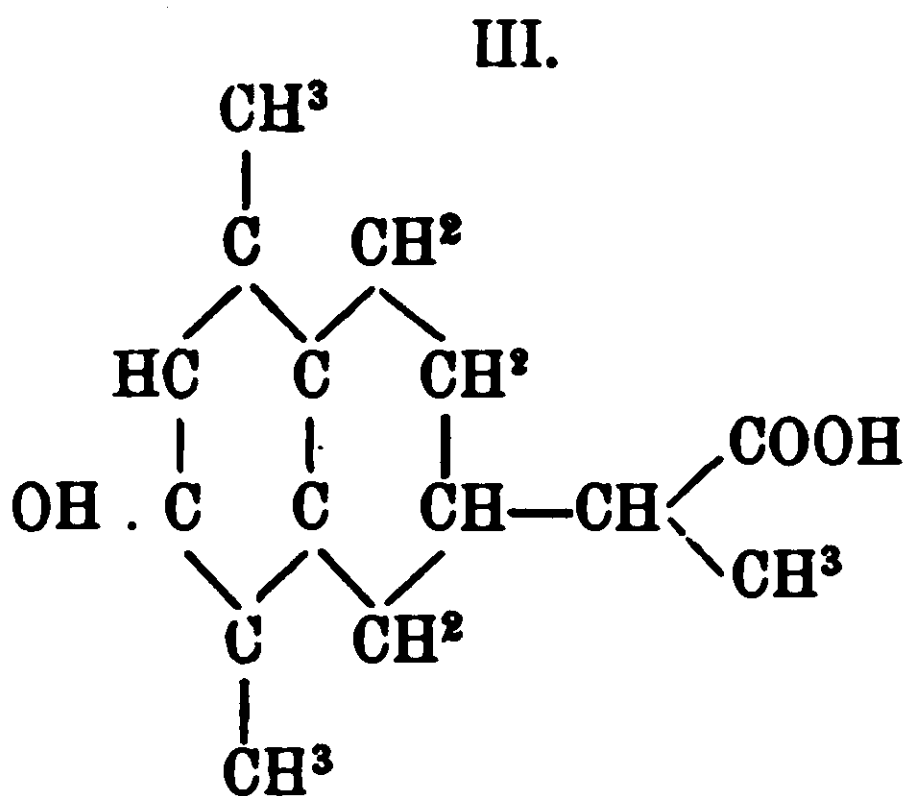
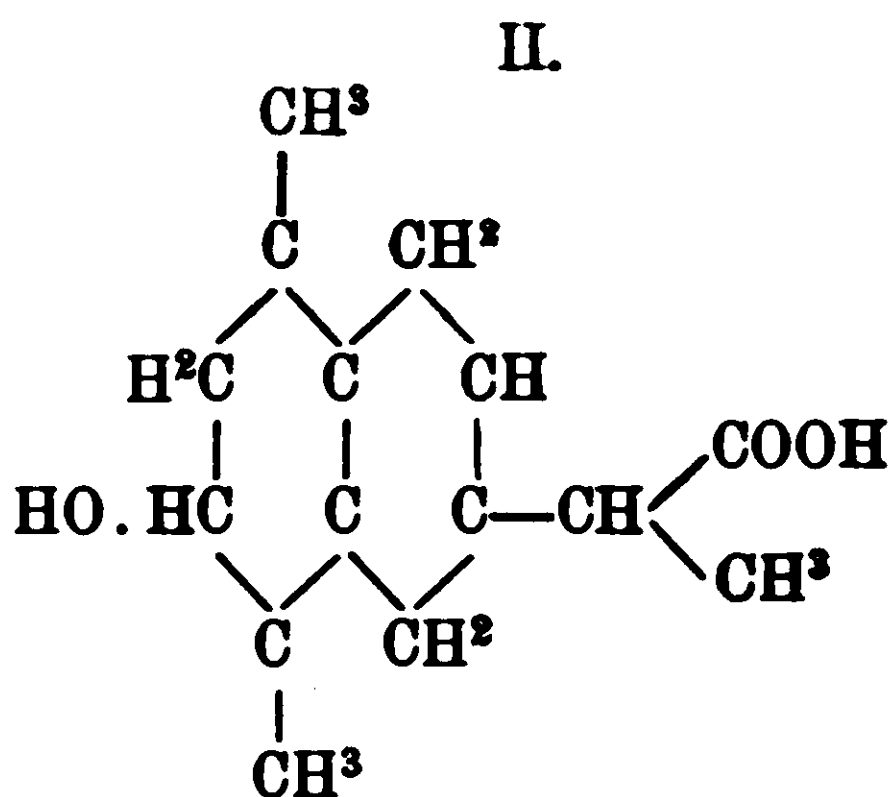
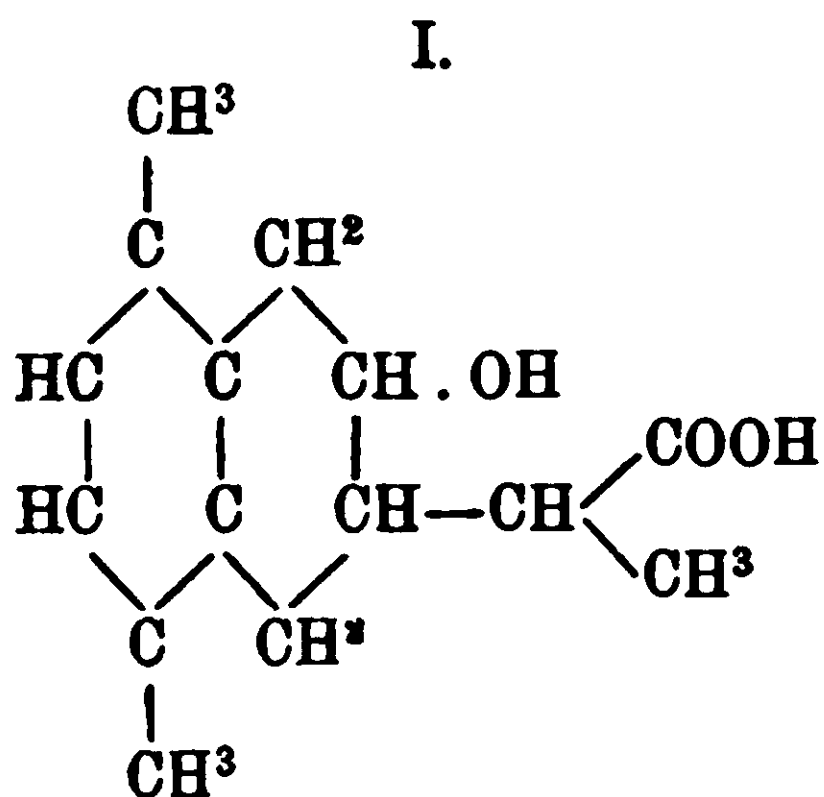
I.

```
      CH³
      |
      C   CH²
    /  \ /  \
  HC    C    CH.OH
  |     |    |          ,COOH
  HC    C    CH—CH<
    \  / \  /            `CH³
      C   CH²
      |
      CH³
```

II.

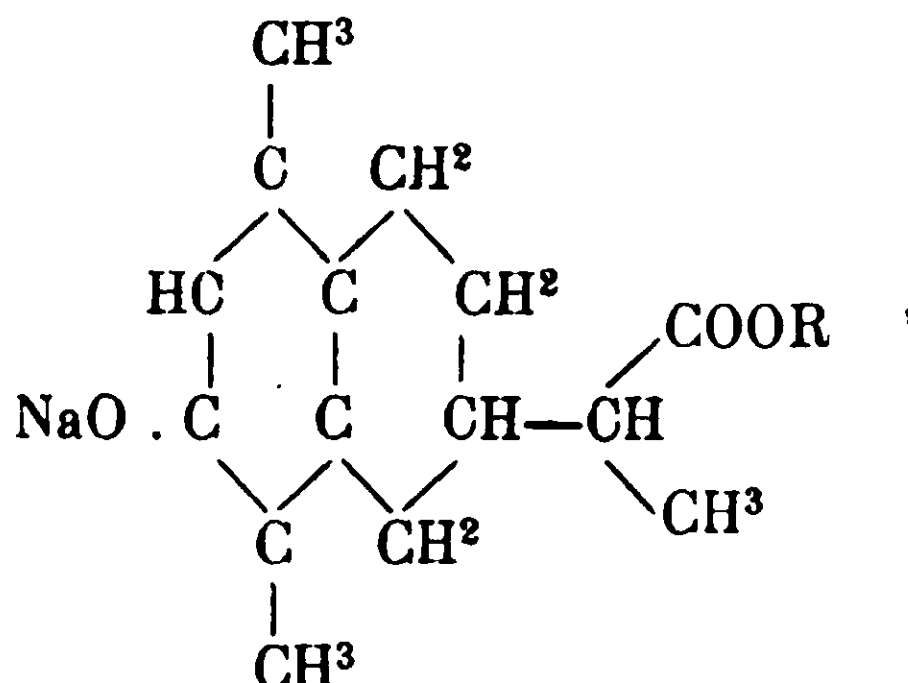
```
          CH³
          |
          C   CH²
        /  \ /  \
     H²C    C    CH
      |     |    |          ,COOH
  HO.HC     C    C—CH<
        \  / \  /            `CH³
          C   CH²
          |
          CH³
```

III.

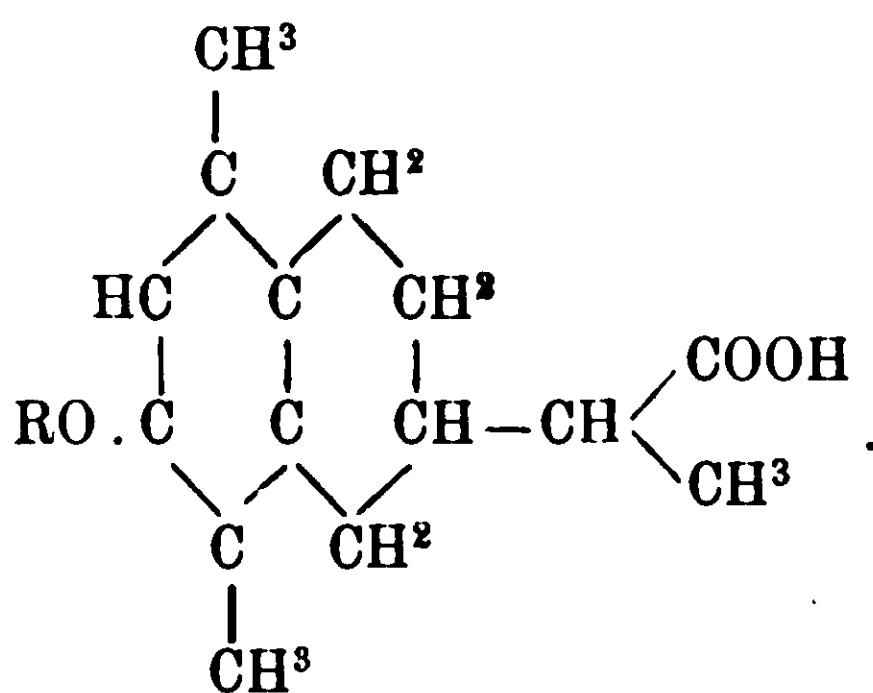
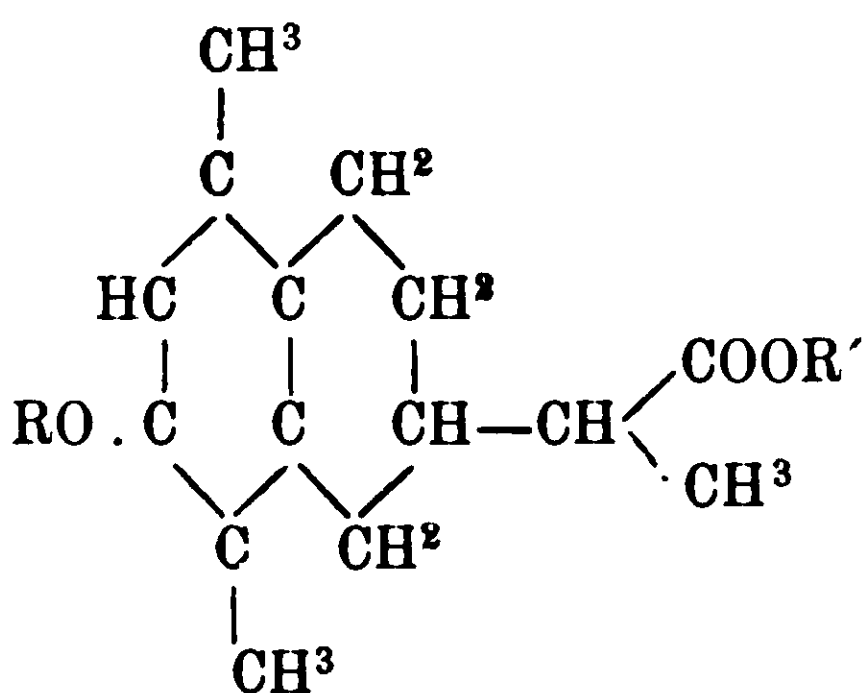
```
        CH³
        |
        C   CH²
      /  \ /  \
    HC    C    CH²
    |     |    |          ,COOH
 OH.C     C    CH—CH<
      \  / \  /            `CH³
        C   CH²
        |
        CH³
```

La terza formola sola rappresenta la struttura in un piano di tutti i quattro acidi santonosi, poichè corrisponde a tutte le reazioni di questi acidi, come ora esporrò:

1° I quattro acidi santonosi contengono un carbossile, poichè fanno sali coi carbonati alcalini e si eterificano quasi completamente con un alcool ed acido cloridrico.

2° un ossidrile di natura fenica, poichè i santoniti etilici, o metilici, danno i composti sodici

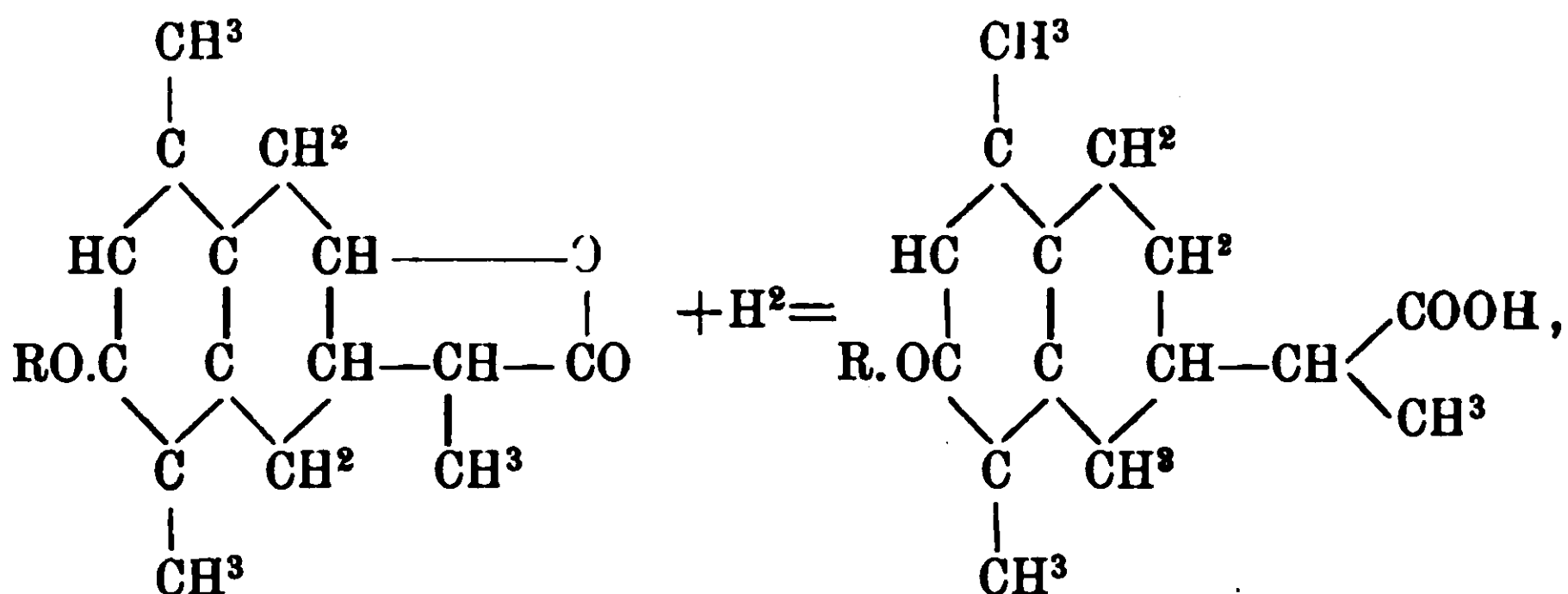
```
              CH3
              |
              C    CH2
            /   \ /   \
         HC      C     CH2       COOR  ,
          |      |      |       /
   NaO .  C      C     CH ― CH
            \   / \   /         \
              C    CH2           CH3
              |
              CH3
```

sia col metallo, sia coll'alcoolato e anche colle soluzioni acquose di idrato; questi composti sodici coll'anidride carbonica rigenerano l'etere santonoso.

L'idrogeno fenico può essere anche sostituito dai radicali acidi: come l'acetile, il benzoile e dai radicali alcoolici: come il metile, l'etile, il benzile ecc. per formare composti dei tipi:

```
         CH3                                   CH3
         |                                     |
         C    CH2                              C    CH2
       /   \ /   \                           /   \ /   \
    HC      C     CH2                     HC      C     CH2
     |      |      |         COOR'         |      |      |         COOH
RO . C      C     CH ― CH <          RO .  C      C     CH ― CH <
       \   / \   /           CH3             \   / \   /           CH3  .
         C    CH2                              C    CH2
         |                                     |
         CH3                                   CH3
```

I radicali acidi sipossono distaccare colla potassa alcoolica, o acquosa ed i radicali alcoolici mediante l'acido jodidrico bollente a 127°.

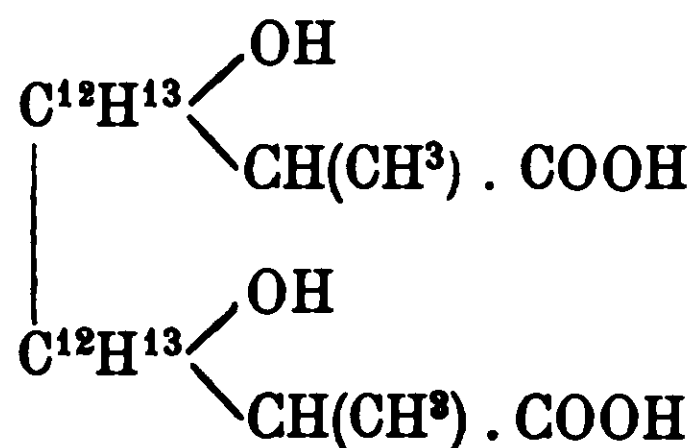
3° L'ossidrile naftolico è quello stesso che preesisteva nelle desmotroposantonine, perciò la sua posizione corrisponde a quella del CO cetonico della santonina. Infatti: gli acidi metil, etil e benzil-desmotropo-santonosi e gli acidi metil, etil e benzil-levo-santonosi, che si ottengono per riduzione delle corrispondenti metil,

etil e benzil-desmotropo-santonine, secondo l' equazione seguente:

```
       CH³                                        CH³
       |                                          |
       C    CH²                                   C    CH²
     /   \ /   \                                /   \ /   \
   HC     C     CH ———————— O                 HC     C     CH²
   |      |     |           |     +H²=        |      |     |              ,COOH,
 RO.C     C     CH—CH—CO                   R.OC      C     CH—CH<
     \   / \   /   |                            \   / \   /                 \CH³
       C    CH²    CH³                            C    CH³
       |                                          |
       CH³                                        CH³
```

sono identici con gli acidi metil, etil e benzil-desmotropo, o levo-santonosi, preparati direttamente dai corrispondenti acidi santonosi.

Queste reazioni escludono la possibilità che l'OH degli acidi santonosi sia alcoolico secondario e tanto più quella, che esso derivi dall' apertura del legame lattonico delle santonine come voleva sostenere il Klein [1].

4° Gli acidi santonosi poi analogamente ai fenoli ed ai naftoli, si condensano per l'azione ossidante del cloruro ferrico, dando gli acidi di-santonosi

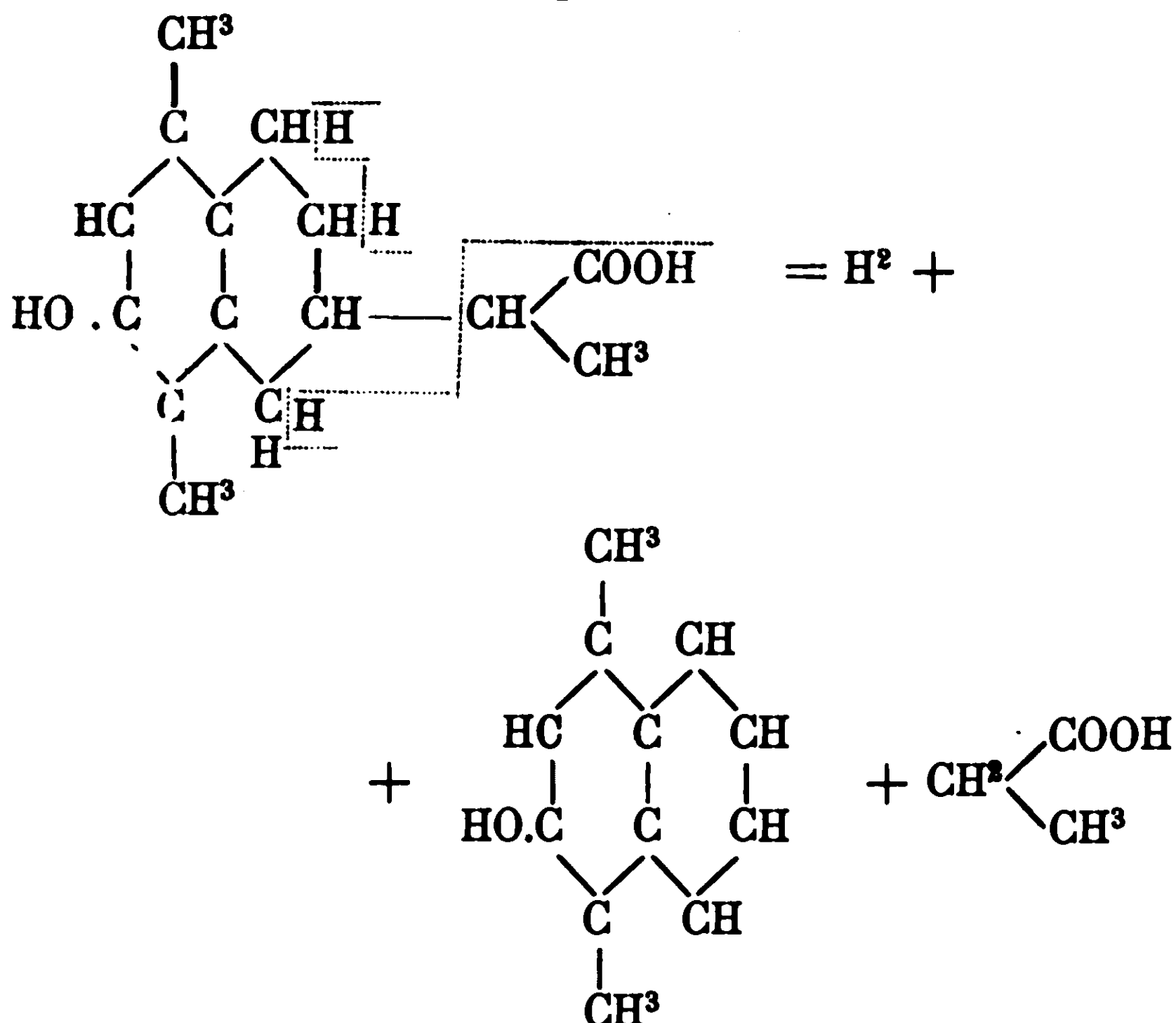
```
          ,OH
C¹²H¹³<
|         \CH(CH³) . COOH
|
|         ,OH
C¹²H¹³<
          \CH(CH³) . COOH
```

nei quali i nuclei naftolici di due molecole d' acido santonoso, si sono saldati insieme per eliminazione di 2 atomi d'idrogeno.

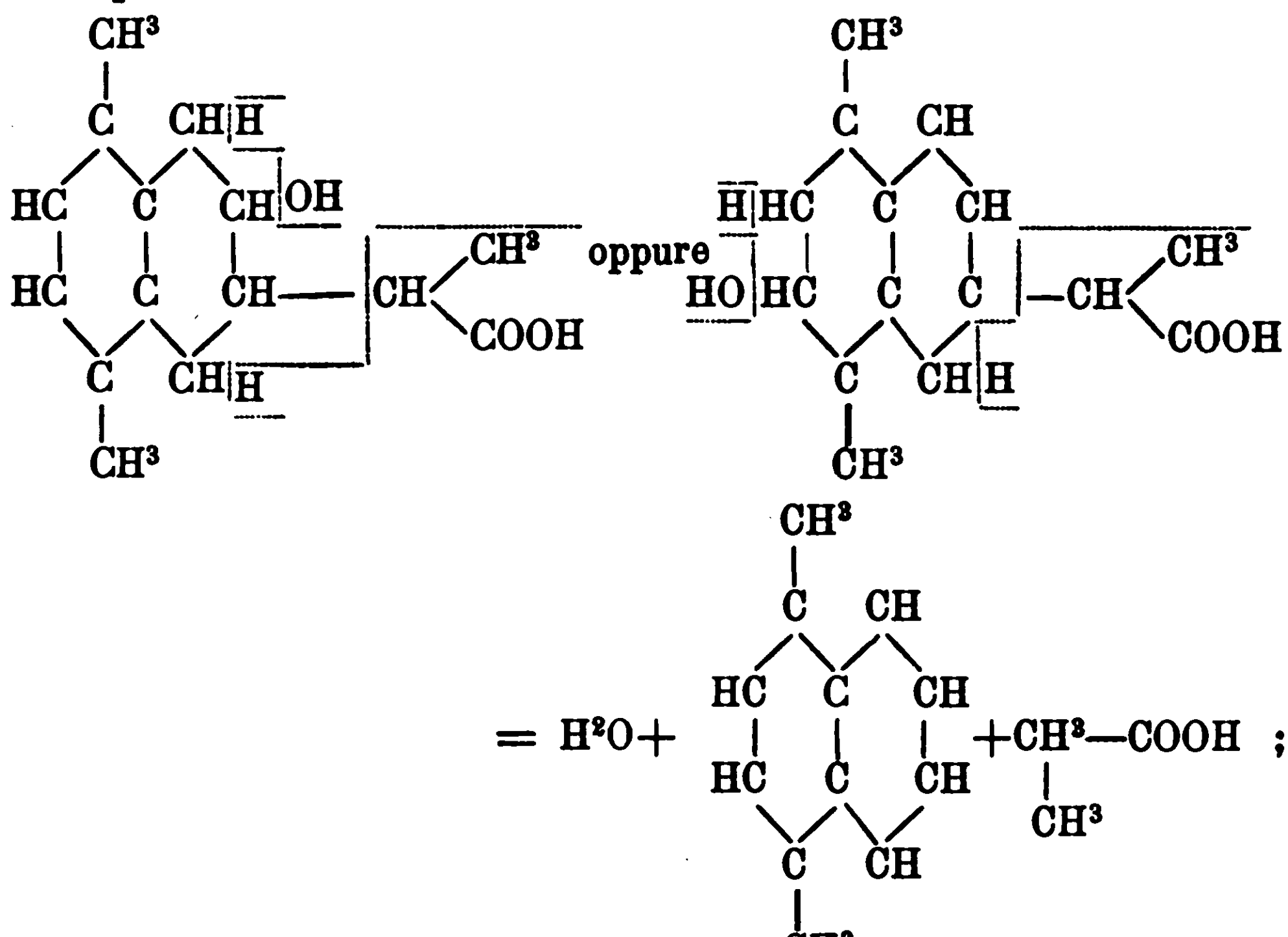
5° Gli acidi santonosi non contengono legami etilenici nella catena laterale, perchè essi non addizionano nè alogeni, nè idracidi; invece danno derivati mono-bromo-sostituiti, per azione del bromo ad una temperatura inferiore a 0°.

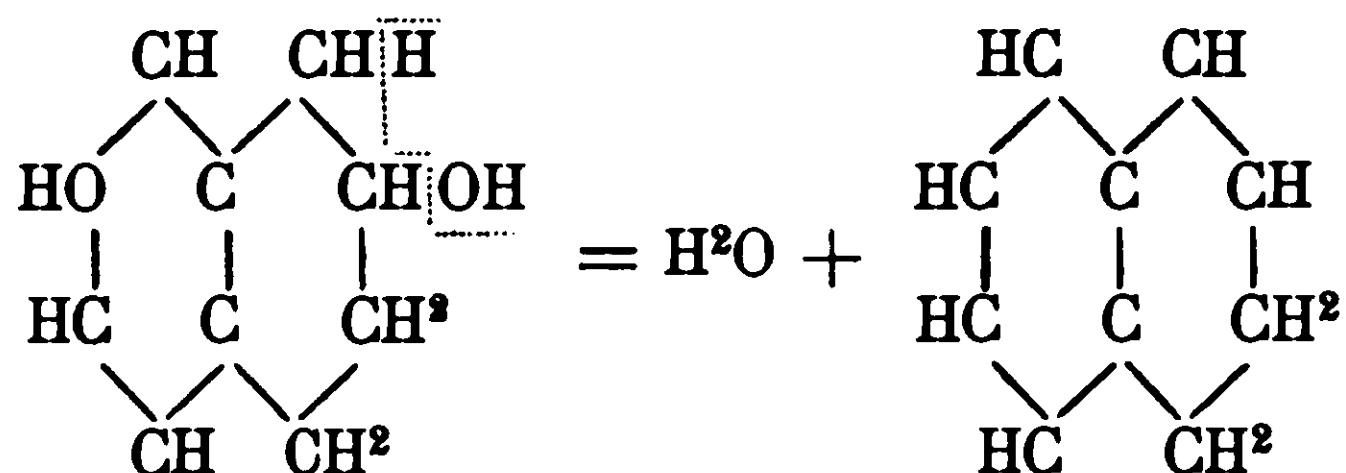
6° Gli acidi santonosi devono considerarsi derivati di una tetraidro-para-dimetil-naftalina, perchè coll'idrato potassico a 360°

[1] " Ueber das Santonin ". IV Archiv der Pharmacie **232**, p. 702.

si scindono teoreticamente in idrogeno, dimetil-naftol ed acido propionico, secondo l'equazione seguente:

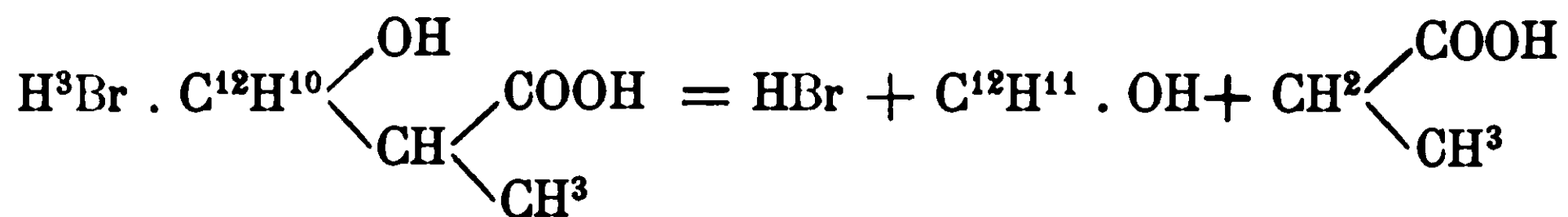
```
             CH³
             |
             C    CH|H
           /   \ /  \
         HC     C    CH|H
         |      |    |              ,COOH
    HO . C      C    CH ——— |CH<               = H² +
           \   / \  /               `CH³
             C    C|H
             |   H
             CH³

                              CH³
                              |
                              C    CH
                            /   \ /  \
                          HC     C    CH
              +           |      |    |          + CH²<COOH
                        HO.C     C    CH                `CH³
                            \   / \  /
                              C    CH
                              |
                              CH³
```

Se gli acidi santonosi avessero avuto una delle due altre strutture, nelle quali l'OH fosse alcoolico secondario, la loro decomposizione colla potassa doveva dare invece del dimetil-naftol, l' idrocarburo corrispondente:

```
      CH³                                          CH³
      |                                            |
      C    CH|H                                    C    CH
    /   \ /  \                                   /   \ /  \
  HC     C    CH|OH                         H|HC      C    CH
  |      |    |            ,CH³   oppure     |        |    |          ,CH³
  HC     C    CH ——— |CH<                  HO|HC      C    C  |—CH<
    \   / \  /                 `COOH             \   / \  /            `COOH
      C    CH|H                                    C    CH|H
      |                                            |
      CH³                                          CH³

                                   CH³
                                   |
                                   C    CH
                                 /   \ /  \
                               HC     C    CH
              = H²O +          |      |    |   + CH²—COOH ;
                               HC     C    CH      |
                                 \   / \  /        CH³
                                   C    CH
                                   |
                                   CH³
```

analogamente alla scissione degli idronaftoli, che hanno l'OH alcoolico secondario, infatti: E. Bamberger ed R. Müller [1] dalla tetraidro-β-naftilammina $H^3 . NH^2—C^{10}H^8$ non ottennero per azione dell'acido nitroso il corrispondente naftol; perchè questo appena si forma, perde subito gli elementi di una molecola d'acqua e si trasforma nella biidro-naftalina:

```
    CH   CH H                     HC   CH
   /  \  /  \                    /  \  /  \
HO     C     CH OH            HC     C     CH
 |     |     |      = H²O +    |     |     |
HC     C     CH²              HC     C     CH²
   \  /  \  /                    \  /  \  /
    CH   CH²                      HC   CH²
```

Perciò il signor Klein [2] per sostenere la formola che attribuiva all' acido destro-santonoso di Cannizzaro ammetteva che l' OH del dimetil-naftol si formasse ove si distacca la catena propionica e l' ossidrile preesistente negli acidi santonosi si doveva eliminare sotto forma di acqua coll'idrogeno additivo.

Invece è la catena propionica che si distacca coli' idrogeno additivo per i seguenti fatti che credo non lascino più alcun dubbio.

1° L'acido bromo-destro-santonoso si scinde coll'idrato potassico, nel dimetil-naftol, acido bromidrico ed acido propionico secondo l'equazione seguente:

$$H^3Br . C^{12}H^{10} \begin{cases} OH \\ CH \begin{cases} COOH \\ CH^3 \end{cases} \end{cases} = HBr + C^{12}H^{11} . OH + CH^2 \begin{cases} COOH \\ CH^3 \end{cases}$$

Moderando l'azione del calore si distacca quantitativamente soltanto l'acido bromidrico.

Questa reazione dipinge il distacco dei residui acidi coll'idrogeno aggiunto.

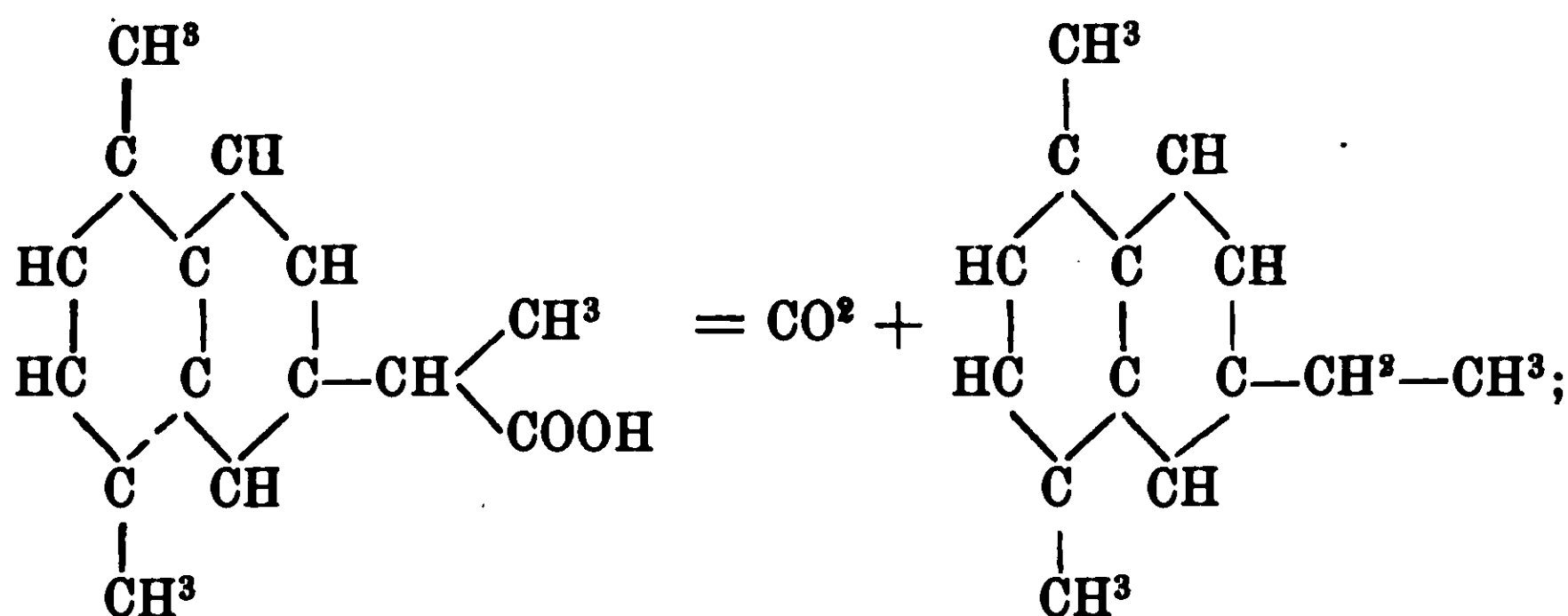
È pure interessante la decomposizione parziale del destro-santonito etilico, riscaldato al di là di 300°, in biidro-dimetil-naftol

(1) Berl. Ber. XXI, pag. 1116.

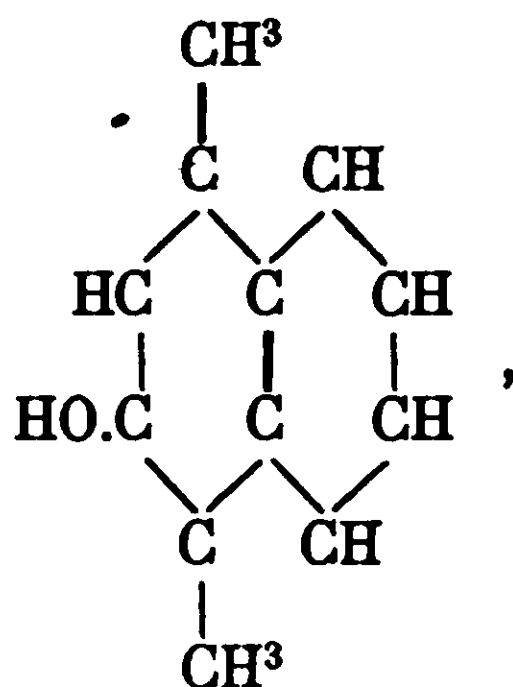
(2) Loco citato.

e propionato di etile fatta in questo laboratorio dallo studente N. Rizzo.

2° I dottori P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi ([1]) riscaldando gli acidi santinici colla barite, non ottennero un dimetil-naftol; ma la dimetil-etil-naftalina :

```
      CH3                                         CH3
      |                                           |
      C   CH                                      C   CH
     / \ / \                                     / \ / \
   HC   C   CH                                 HC   C   CH
   |    |   |      CH3                         |    |   |
   HC   C   C—CH<          = CO2 +             HC   C   C—CH2—CH3;
     \ / \ /       COOH                          \ / \ /
      C   CH                                      C   CH
      |                                           |
      CH3                                         CH3
```

perchè non contenendo tali acidi l'idrogeno additivo per distaccare la catena laterale propioniea, questa perde soltanto il carbossile.

3° La struttura del dimetil-naftol

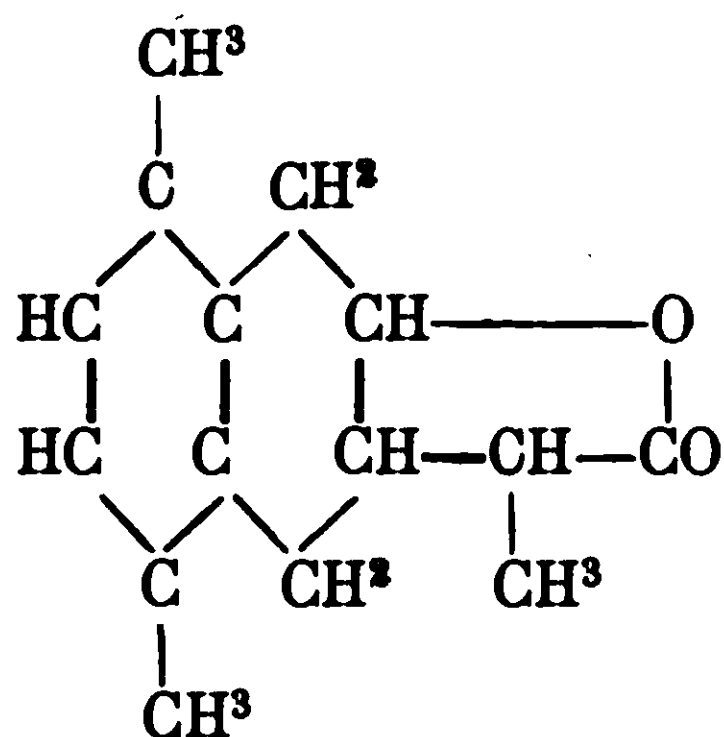
```
          CH3
          |
          C   CH
         / \ / \
       HC   C   CH
       |    |   |      ,
   HO.C     C   CH
         \ / \ /
          C   CH
          |
          CH3
```

che conseguentemente deriva dalla formola che ho adottato per gli acidi santonosi e dal modo di interpetrare la loro decomposizione coll'idrato potassico, ora è stata confermata dal prof. Cannizzaro e da me, mediante lo studio dell' ossidazione del dimetil-naftol e della dimetil-naftilammina corrispondente ([2]). Infatti da tutti e due abbiamo ottenuto acido orto-ftalico; il che dimostra con tutta evi-

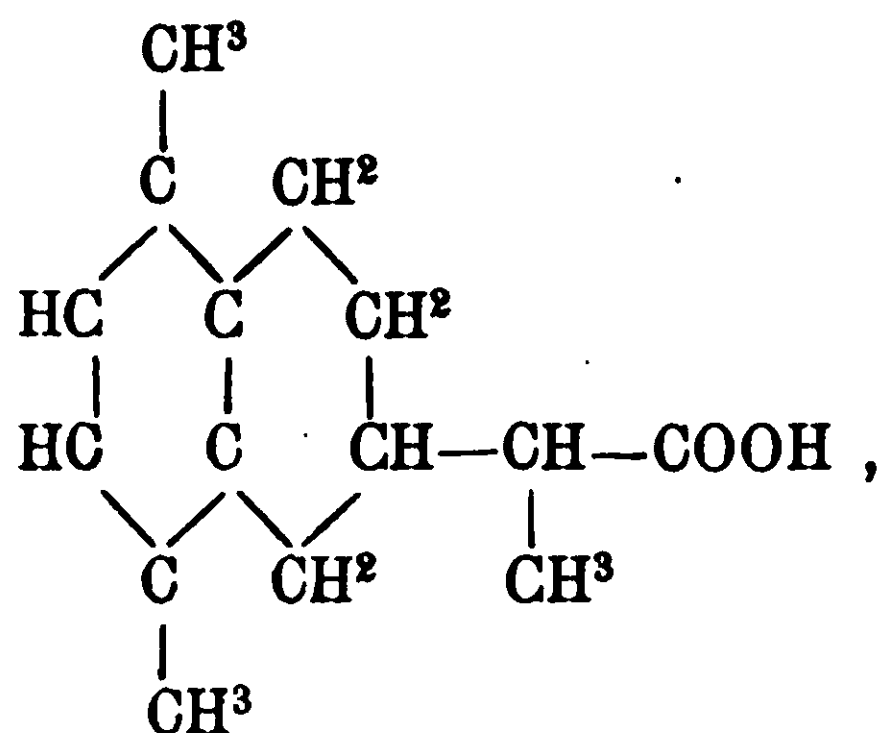
([1]) Gazz. chim. ital. vol. XXII, parte I, pag. 41.

([2]) Rend. R. Acc. Lincei 1895, 1° sem. p.

denza che l'OH naftolico si trova nel nucleo contenente i due metili e siccome questi sono in posizione para, cioè : $\alpha\alpha$, l' OH deve occupare la posizione β.

4° G. Grassi-Cristaldi (¹) riducendo l'iposantonina

```
       CH³
       |
       C   CH²
     /  \ /  \
   HC    C    CH--------O
   |     |    |         |
   HC    C    CH--CH--CO
     \  / \  /     |
       C   CH²    CH³
       |
       CH³
```

con acido acetico e polvere di zinco, ottenne l'acido iposantonoso

```
       CH³
       |
       C   CH²
     /  \ /  \
   HC    C    CH²
   |     |    |
   HC    C    CH--CH--COOH ,
     \  / \  /     |
       C   CH²    CH³
       |
       CH³
```

il quale fuso colla potassa si scinde nettamente in dimetil-naftalina, biidro-dimetil-naftalina, idrogeno ed acido propionico.

La stereo-isomeria degli acidi santonosi : destro-levo e racemo è come abbiamo visto, ampiamente dimostrata con una serie numerosa di derivati.

L' unione dei derivati destro e levo genera i racemi ; alcuni di questi potranno essere sdoppiati facilmente, come ho già notato pel racemo-bromo-santonito-etilico.

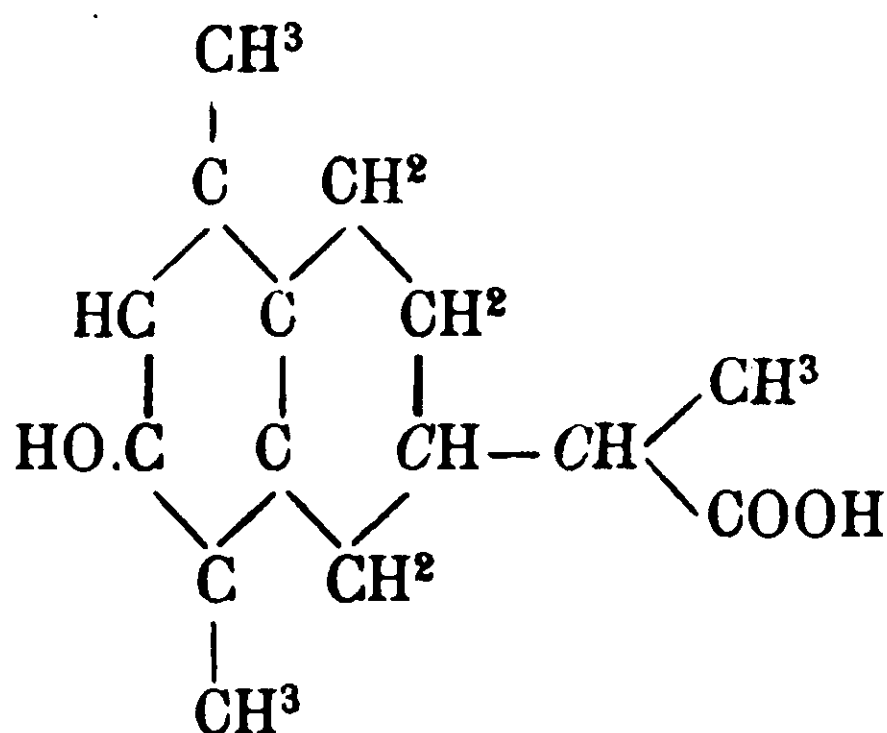
(¹) Comunicazione particolare.

L'azione prolungata degli acidi e degli alcali trasforma parzialmente l'acido destro nel racemo e naturalmente anche l'acido levo subirebbe un'analoga trasformazione.

I racemi sono generalmente un po' meno solubili, cristallizzano più facilmente ed hanno il punto di fusione più alto [1] dei loro corrispondenti isomeri destro e levo.

L'acido desmotropo-santonoso e tutti i suoi derivati, non uno escluso, hanno un potere rotatorio più debole dei corrispondenti isomeri attivi.

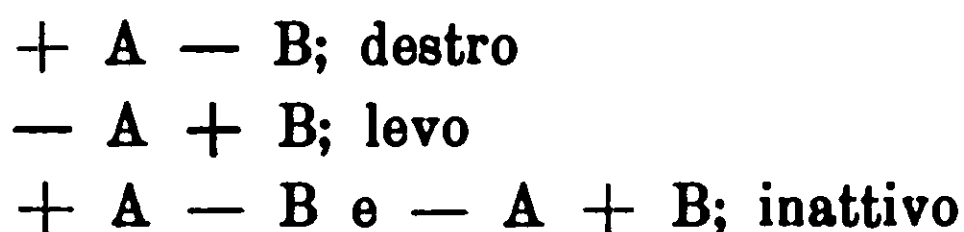
L'acido desmotropo-santonoso è probabilmente un altro stereoisomero, poichè dalla formola adottata per gli acidi santonosi

```
         CH3
          |
          C   CH2
        /   \  /   \
     HC     C     CH2
      |     |     |        CH3
   HO.C     C     CH—CH<
        \   /  \   /         COOH
          C    CH2
          |
         CH3
```

risultando la dissimetria per due atomi di carbonio, sono possibili, secondo le teorie di J. H. van't Hoff e J. A. Le Bel sul carbonio asimmetrico, quattro isomeri attivi: due destro e due levo e due composti inattivi, sdoppiabili, che risultano dall'unione degli attivi inversi due a due. Tali modificazioni possono essere espresse nel modo seguente, quando si ritiene l'attività ottica di un carbonio, che dirò A, maggiore di quella dell'altro carbonio, che dirò B:

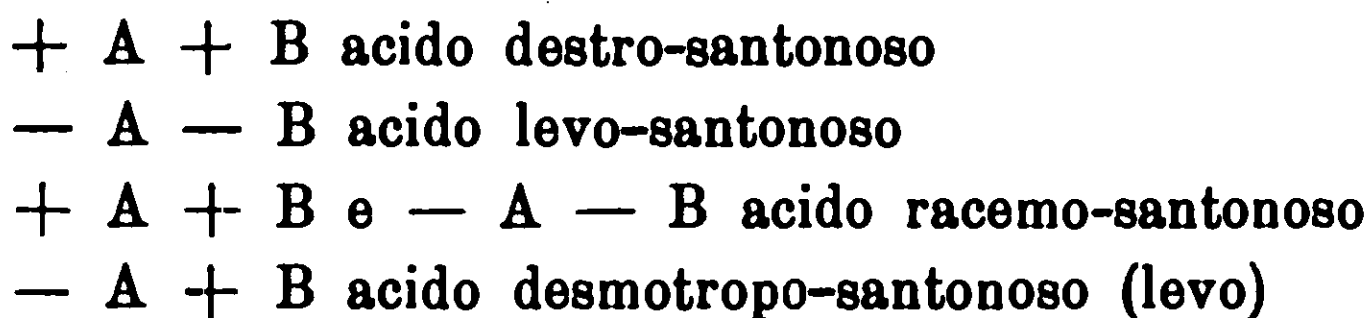
+ A + B; destro
— A — B; levo
+ A + B e — A — B; inattivo

---

[1] Eccettuato gli acidi racemo: santonoso e di-santonoso, che fondono più basso dei loro isomeri.

$+ A - B$; destro
$- A + B$; levo
$+ A - B$ e $- A + B$; inattivo

I borneoli vengono citati come un esempio di serie completa, essendo conosciuti tutti gli isomeri, che furono ottenuti da Montgolfier e Haller (¹).

Nel caso degli acidi santonosi sarebbero noti :

$+ A + B$ acido destro-santonoso
$- A - B$ acido levo-santonoso
$+ A + B$ e $- A - B$ acido racemo-santonoso
$- A + B$ acido desmotropo-santonoso (levo)

Se si potesse ottenere l' acido destro-desmotropo, pure la serie degli acidi santonosi sarebbe completa, poichè facile riuscirebbe il preparare l'acido racemo-desmotropo.

È però anche possibile che l' acido desmotropo-santonoso ed i suoi derivati sieno dei racemi parziali; ossia formati dall' unione di due molecole attive, in modo che l' attività di un carbonio asimmetrico di una molecola, venga compensata da quello corrispondente dell' altra molecola; mentre si sommano l'attività degli altri due atomi di carbonio; ciò che si può rappresentare con

$$- A + B \text{ e } - A - B$$

Non volendo per ora decidere se l' acido desmotropo-santonoso debba considerarsi come un racemo parziale, o come uno dei quattro stereo-isomeri attivi possibili, citerò soltanto quei fatti, per i quali si può ritenere che l' acido desmotropo-santonoso, la desmotropo-santonina ed i loro derivati sieno dei racemi parziali; riserbandomi però prima di pronunciarmi, uno studio più accurato e completo del potere rotatorio degli acidi santonosi e dei loro derivati :

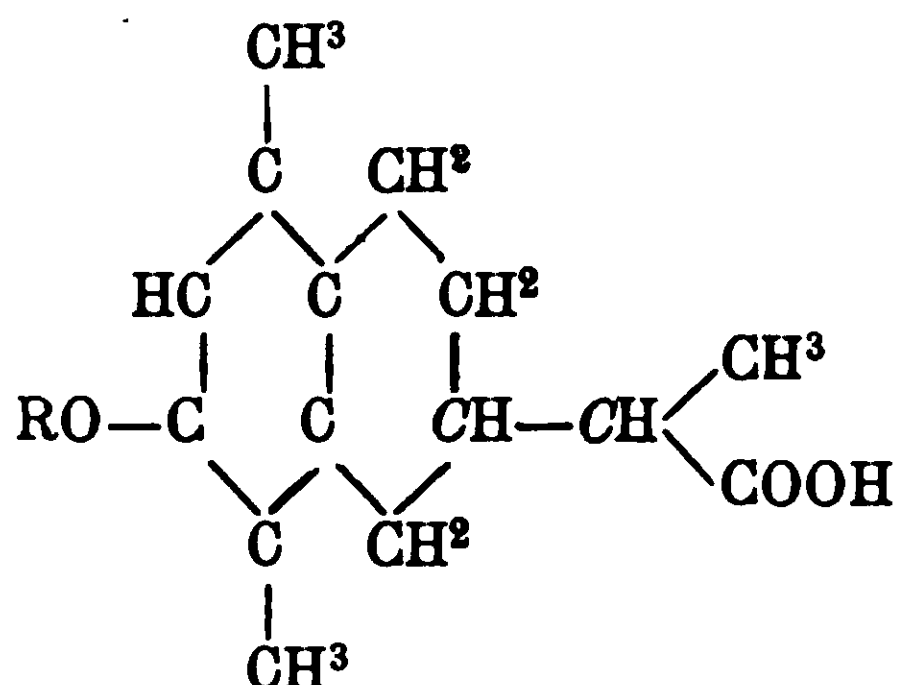
1° La desmotropo-santonina, dalla quale deriva l'acido desmotropo-santonoso, come ho già detto, per il suo punto di fusione

(¹) Stéréochimie. " Nouvelle édition de dix années dans l'histoire d'une théorie " par J. H. van't Hoff, pag. 50.

(260°) e per la poca solubilità nei solventi, potrebbe ritenersi come un polimero; mentre la grandezza molecolare, determinata col metodo ebolliscopico, conferma la sua formola semplice $C^{15}H^{18}O^{3}$; inoltre essa si forma per azione dell'acido cloridrico, che tende a racemizzare molte sostanze attive.

2° L'acido desmotropo-santonoso ed i suoi derivati hanno tutti un potere rotatorio più basso dei loro corrispondenti isomeri attivi; sono sempre levogiri, e per le loro proprietà fisiche si rassomigliano più ai derivati racemo-santonosi, che non ai levo e destro-santonosi.

3° I poteri rotatori molecolari degli acidi metil, etil e benzil-desmotropo-santonosi

```
             CH³
             |
             C   CH²
           /  \ /  \
        HC     C    CH²
         |     |    |         ,CH³
    RO—C      C    CH—CH<
         \   / \   /          `COOH
           C    CH²
           |
           CH³
```

sono vicinissimi a quello dell'acido desmotropo-santonoso, anzi potrebbero dirsi uguali, poichè le differenze rientrano nei limiti degli errori di osservazione; mentre il potere rotatorio molecolare degli acidi metil ed etil-levo, o destro-santonosi è superiore a quello degli acidi levo, o destro-santonosi:

	Potere rotatorio molecolare		Pot. rotatorio molecolare
Acido desmotropo-santonoso	—182	Acidi levo, o destro-santonosi	± 185
„ metil-desmotropo-santonoso	—129	„ metil-levo, o destro-santonosi	± 189
„ etil-desmotropo-santonoso	—130	„ etil-levo, o destro-santonosi	± 202
„ benzil-desmotropo-santonoso	—133	(1)	

Questi dati sono in favore dell'ipotesi che l'acido desmotropo-santonoso sia un racemo parziale e preciserebbero anche quale è

(1) Gli acidi benzil-levo e destro-santonosi sono gommosi e perciò difficilmente purificabili.

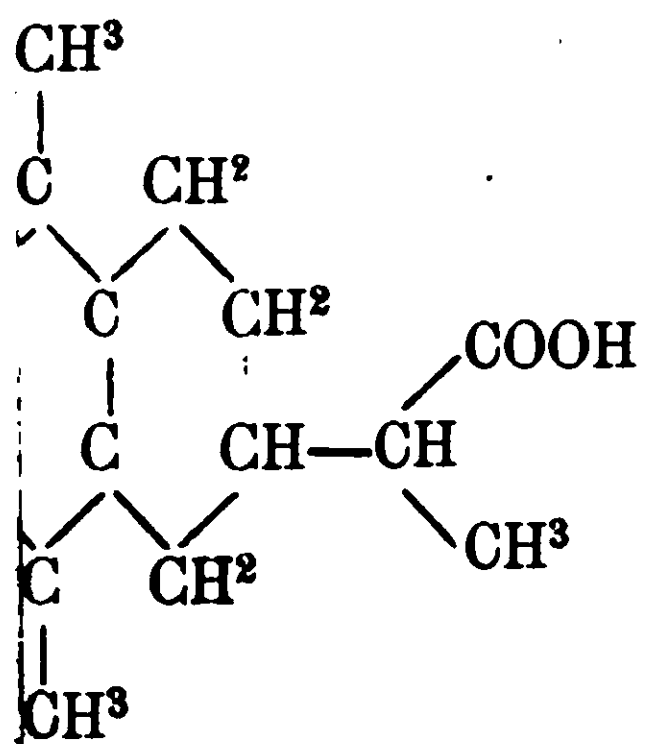
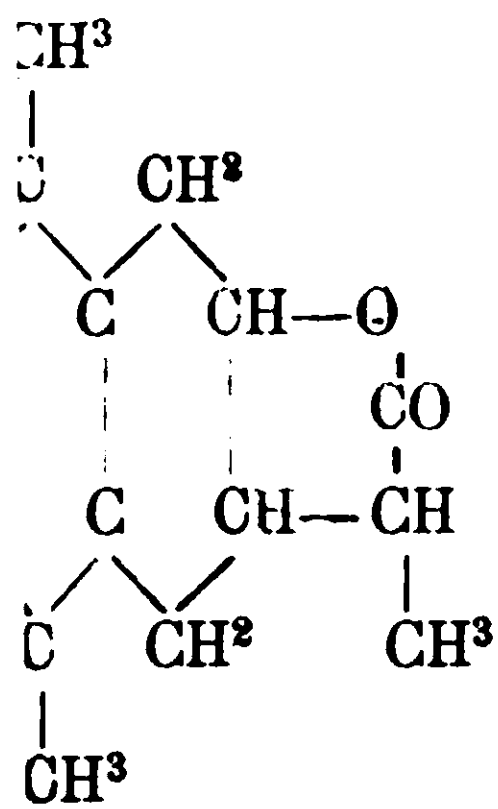
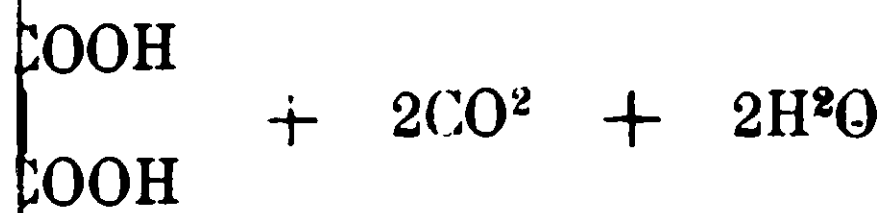
il carbonio asimmetrico la di cui attività ottica vien compensata dal suo corrispondente di segno contrario, appartenente all' altra molecola; ossia indicherebbero che tale carbonio è quello del nucleo naftalico.

4° La forma cristallina dell' acido etil-desmotropo-santonoso, non corrisponde a quella di una sostanza attiva , sulla luce polarizzata, perchè dovrebbe appartenere al gruppo asimmetrico del suo sistema (triclino); mentre tutti i cristalli osservati presentano uno sviluppo nelle forme perfettamente oloedrico.

5° Perchè dalla santonina trattata prima con un idracido (HCl) e poi riducendo l'isomero che ne deriva, si ottiene l'acido desmotropo-santonoso ?; mentre trattata simultaneamente con un idracido e con un riduttore ($SnCl^2$ e HCl), o con un idracido riduttore (HJ) si ottiene l'acido destro-santonoso, talvolta mescolato al racemo-santonoso? Non è probabile che gli idracidi trasformino la santonina prima in una desmotropo-santonina corrispondente all'acido destro-santonoso, la quale se si genera in presenza di un riduttore si trasforma nell'acido destro-santonoso e se invece resta per lungo tempo a contatto coll'idracido si racemizza probabilmente per uno dei tre atomi di carbonio asimmetrici, generandosi così la desmotropo-santonina sostanza otticamente attiva ?

Però ora non intendo pronunziarmi sulla natura dell' isomeria dell'acido desmotropo-santonoso e tanto meno su quella delle due desmostropo-santonine, solo faccio rilevare, che se l'acido desmotropo-santonoso fosse un racemo parziale, si potrebbe conoscere per gli acidi santonosi, secondo le teorie di Guy, quale sia la singola influenza dei due atomi di carbonio asimmetrici sul potere rotatorio.

Così la deviazione di gradi 74,6 degli acidi santonosi, destro e levo, sarebbe dovuta alla somma della deviazione 53,3 del carbonio asimmetrico della catena propionica, che non si compensa nell'acido desmotropo-santonoso, più quella di gradi 21,3 dovuta al carbonio del nucleo che invece è compensata in questo acido.

Non ho potuto nel corso di queste mie ricerche sempre determinare i poteri rotatori nelle medesime condizioni; ed avendo adoperato un polarimetro, che quantunque buono, non è dei più sensibili, non posso assicurare l'assoluta precisione dei valori ottenuti specialmente per quelle sostanze la di cui solubilità a freddo è

piccolissima. Per cui prima di trarre delle conclusioni dai poteri rotatori, mi riserbo di rideterminare quello delle sostanze qui descritte e di altre, che preparerò per completare le serie, e di quei derivati della santonina che hanno relazioni, o con gli acidi santonosi, o colle desmotropo-santonine; nelle stesse condizioni (temperatura e concentrazione) e con solventi più adatti dell'alcool; servendomi d'un eccellente polarimetro, gentilmente messo a mia disposizione dal Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle.

Nonpertanto credo opportuno riunire nei due quadri posti in fine della presente Memoria i derivati più importanti dei quattro acidi santonosi, disposti in altrettante serie ed i derivati delle due desmotropo-santonine; per confrontare i poteri rotatori ed i punti di fusione, che sono le proprietà più caratteristiche.

Concluderò infine che risalendo dal dimetil-naftol per gli acidi santonosi alle desmotropo-santonine e da queste alla santonina, le formole di struttura della santonina, e dei suoi immediati derivati vengono nel modo più diretto dimostrate indipendentemente dalle altre ricerche, come risulta dalla seguente tavola :

QU

ACIDI SANTONOSI : DESTRO, LEVO, RACEM

Derivati santonosi	Formola	Serie destro		Poter serie
		specifico	mole-colare	specific
Acido santonoso.	$C^{14}H^{18}$—(OH)—(COOH)	+74,8	+185	—74,4
Santonito metilico	$C^{14}H^{18}$—(OH)—COO . CH^{3}) .	+84,9	+222	—
„ etilico.	$C^{14}H^{18}$—(OH)—COO . $C^{2}H^{5}$) .	+71,0	+196	—70,6
Acido metil-santonoso. . .	$C^{14}H^{18}$—(O . CH^{3})—(COOH).	+72,2	+189	—
„ etil- „ . . .	$C^{14}H^{18}$—(O . $C^{2}H^{5}$)—(COOH)	+73,1	+202	—73,2
„ benzil- „ . . .	$C^{14}H^{18}$—(O . $C^{7}H^{7}$)—(COOH)	—	—	—
Etil-santonito-etilico . . .	$C^{14}H^{18}$-(O.$C^{2}H^{5}$)-(COO.$C^{2}H^{5}$).	+70,5	+214	—70,3
Benzoil „ „ . . .	$C^{14}H^{18}$—(O.CO.$C^{6}H^{5}$)—(COO·$C^{2}H^{5}$)	+59,9	+227	—59,8
Acido bromo-santonoso . .	$C^{14}H^{17}Br$—(OH)—(COOH) α	+69,7	+228	—69,4
	β	+61,9	+202	—
Bromo-santonito-etilico . .	$C^{14}H^{17}Br$—(OH)—(COO.$C^{2}H^{5}$)	+68,2	+242	—68,5
Acido di-santonoso. . . .	$C^{14}H^{17}$—(OH)—(COOH) | $C^{14}H^{17}$—(OH)—(COOH)	+85,9	+424	—85,8

RO I.

ESMOTROPO E LORO DERIVATI.

otatorio					Punto di fusione della serie			
levo	Serie desmotropo		Differenza fra la media delle 2 serie destro e levo colla serie desmotropo.					
olecolare	specifico	molecolare	specifico	molecolare	destro	levo	racemo	desmotropo
—185	—53,3	—132	21,3	53,5	179-180°	179-180°	153°	175°
—	—41,8	—120	43,1	102	86°	86°	110°,5-111	95-96°
195	—	—	—	—	116-117°	116-117°	125°	vischioso
—	—49,3	—129	22,9	60	114°	114°	135°	108°
202	—47,2	—130	26,0	68	120°	120°	144-145°	127°
—	—39,3	—133	—	—	—	—	—	120-121°
204	—	—	—	—	32°	32°	54°	—
227	—	—	—	—	75°	75°	89°	—
227	—50,4	—165	19,1	62,5	fra 110-114° elimina dal solvente e rifonde a 115°	fra 110-114° elimina dal solvente e rifonde a 115°	193-195°	Elimina il solvente fra 92-95° fondendo
—	—	—	—	—	159°	—	—	—
243	—	—	—	—	85-86°	85-86°	104-106°	—
—424	—64,5	—319	21,3	105	250°	250°	244°	255°

QUADRO II.

DESMOTROPO-SANTONINE E LORO DERIVATI.

Derivati desmotropo	Formola	Potere rotatorio						Punto di fusione	
		Serie desmotropo		Serie iso-desmotropo		Differ. fra le 2 serie		Serie desmotropo	Serie iso-desmotropo
		specifico	molecolare	specifico	molecolare	specifico	molecolare		
Desmotropo-santonina	$C^{15}H^{17}O^{2}—OH$	+110,3	+271	+128,8	+317	18,5	46	260°	188-189°
Acetil- „ „	$C^{15}H^{17}O^{2}—O—CO.CH^{3}$	+ 92,9	+268	+122,6	+353	19,7	85	156°	154°
Metil- „ „	$C^{15}H^{17}O^{2}—O—CH^{3}$	+ 91,9	+239	+118,2	+301	26,3	62	152-153°	111-112°
Etil- „ „	$C^{15}H^{17}O^{2}—O—CH^{2}—CH^{3}$	+114,1	+313	+129,5	+355	15,4	42	168-169°	82°
Benzil- „ „	$C^{15}H^{17}O^{2}—O—CH^{2}.C^{6}H^{5}$	+102,6	+345	+136,5	+459	33,9	114	182°	82°

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXV. VOL. XXV. — 1895.

PARTE II.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXV

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 18 agosto 1895)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 18 settembre 1895)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 9 ottobre 1895)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 1° novembre 1895)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 12 dicembre 1895)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 14 gennaio 1895)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulla scomposizione idrolitica del cloruro ferrico;

nota di U. ANTONY e G. GIGLIO.

(*Giunta il 4 giugno 1895*).

Intorno alle scomposizioni cui soggiace il cloruro ferrico in presenza di acqua, si sono già occupati vari chimici e nei Dizionari di Fehling e di Ladenburg, come pure nei Manuali di Gmelin-Kraut e di Dammer si trovano consegnati gli studi di Graham, di Péan de St. Gilles, di Scheurer-Kestner, di Debray, di Tichborne, di Ditte, Krecke. Tutti questi sperimentatori, però, rivolsero la loro attenzione sui mutamenti presentati dal cloruro ferrico in soluzioni acquose variamente diluite, ma a temperature varie; solo il Krecke ebbe a notare che ha luogo una decomposizione anche a temperatura ordinaria per soluzioni contenenti $^1/_8$ a $^1/_{16}$ per cento, di cloruro ferrico.

Ci è parso non privo di interesse lo studio di queste scomposizioni per solo effetto della diluzione, e cioè alla temperatura ordinaria e qui riferiamo sulle esperienze iniziate in proposito e sui resultati di esse.

Allo scopo di avere una soluzione di cloruro ferrico in cui ferro e cloro si trovassero esattamente nel rapporto $Fe : Cl^3$, abbiamo fatto digerire a freddo dell' idrato ferrico in soluzione diluita di acido cloridrico.

Dopo alcuni giorni abbiamo analizzato il liquido filtrato e, poichè in esso era contenuta una maggior quantità di ferro di quanto lo

comporta la formula $FeCl^3$, vi abbiamo aggiunta la quantità di acido cloridrico esattamente necessaria per ricondurre a detto rapporto e ferro e cloro.

Essa soluzione conteneva gr. 16,6 di cloruro ferrico per litro e con questa abbiamo preparate altre 15 soluzioni diverse, in ciascuna delle quali erano contenute, per litro, le quantità sotto indicate di cloruro ferrico:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
3,3200	1,6606	1,1066	0,6640	0,3320	0,1660	0,1106	0,0830

IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
0,0664	0,0415	0,0332	0,0276	0,0237	0,0166	0,0083

Come si presentano le soluzioni appena preparate.

Le prime due sono leggermente colorate in giallastro con intensità decrescente. Le altre sono incolore e tali si rappresentano anche osservandone una colonna alta 40 centimetri entro cilindro di vetro posto su carta bianca.

Nessuna soluzione altera il colore della carta di tornasole; il prussiato giallo determina in tutte una colorazione azzurra la cui intensità decresce con l'aumentare della diluizione; per l'aggiunta di cloruro sodico nessuna s'intorbida; e tutte reagiscono con idrogeno solforato facendosi opaline per solfo libero.

Cambiamenti presentati dalle stesse soluzioni,
abbandonate a sè in vaso chiuso alla temperatura (media 12°).

In queste condizioni le prime due non mutano di colore nemmeno dopo parecchi giorni. Le altre, incolore appena preparate, dopo poche ore lentamente si colorano in giallo e l'intensità del colore va aumentando durante 48 ore circa dopo il qual tempo rimane immutato. Le soluzioni non presentano intorbidamento alcuno.

La colorazione gialla, così determinatasi, è più intensa a mano a mano che la diluizione aumenta, fino alla 12ª soluzione, dalla quale comincia a decrescere con l'aumentare della diluizione.

Di esse soluzioni, lasciate a sè per vari giorni, le prime dieci si colorano sempre in azzurro per aggiunta di prussiato, sebbene dalla 3ª in poi la colorazione sia meno intensa di quella offerta dai liquidi appena preparati. La 11ª, in cui il colore giallo è più

intenso, e le tre seguenti non si colorano col prussiato appena aggiunto, ma solo dopo un tempo successivamente maggiore. La 15ª non si colora più in nessun modo. Le prime nove si alterano se vengono saturate di cloruro sodico; dalle altre, invece, si deposita con ciò dell'idrato ferrico. L'idrogeno solforato induce nelle soluzioni 1 a 10, una riduzione; le altre non si alterano, ma se queste vengon prima saturate con cloruro sodico, danno, con idrogeno solforato un precipitato nero che può ritenersi un solfuro ferrico, perchè lasciato a sè, in seno al liquido in cui si è formato si scinde ben presto in solfuro ferroso e in solfo che fa il liquido opalescente. Ciò significa che l'aggiunta di cloruro sodico ha determinato in queste ultime cinque soluzioni, la deposizione d'idrato ferrico. Esse quindi contenevano quest'idrato ferrico disciolto, cioè allo stato colloidale, e precisamente l'idrato ferrico colloidale di Graham perchè non è precipitato dall'acido cloridrico, mentre lo è, come abbiamo riconosciuto, dall'acido solforico.

Dal contegno chimico di queste soluzioni ci pare possa intanto dedursi:

1° Che in soluzioni convenientemente diluite di cloruro ferrico, ha luogo, anche alla temperatura ordinaria, una reazione fra il cloruro e l'acqua, ma essa avviene solo gradatamente e occorre un certo tempo perchè raggiunga il suo massimo per ogni grado di diluizione; dopo di chè il tempo non vi ha più influenza alcuna.

2° Che la scomposizione totale per la quale si ha tutto il ferro allo stato d'idrato colloidale, ha luogo solo per soluzioni diluitissime, corrispondenti circa a gr. 0,0083 di cloruro ferrico per litro.

3° Che, infine, il prussiato giallo non esercita azione alcuna sull'idrato ferrico colloidale.

Quest'ultima deduzione oltrechè esser giustificata dal contegno della 15ª soluzione sulla quale il prussiato non ha più azione, e dalla quale col cloruro sodico si può far depositare tutto il ferro allo stato d'idrato, ci fu anche confermata dall'esperienza diretta. Infatti preparata una soluzione d'idrato ferrico colloidale, sottoponendo alla dialisi una soluzione di cloruro ferrico fortemente basico, fino ad avere un liquido affatto scevro di cloro, riconoscemmo che su di esso il prussiato giallo non reagisce minimamente; confermando così che il prussiato stesso non entra in reazione che con ferro in rapporto con un residuo alogenico (Cl^3, SO^4, ecc.).

Dal contegno delle nostre soluzioni col prussiato giallo ci è sembrato poter ricavare i mezzi per seguire questa scomposizione idrolitica nelle sue manifestazioni e valutarne il grado diverso. Infatti abbiamo potuto riconoscere, a mezzo di esperienze iniziate in proposito, che quando ad una soluzione di cloruro ferrico, chimicamente neutro, si aggiunge soluzione recente e diluitissima, pressochè incolora, di prussiato giallo in quantità non eccedente quella necessaria a fare la doppia decomposizione col sale ferrico-potassico $FeK(C^6N^6)$, bleu solubile, che tinge il liquido in azzurro limpidissimo. E diciamo in quantità non eccedente quella necessaria perchè in caso di aggiungerne in eccesso o in difetto non si ha più un liquido limpidissimo e colorato decisamente in azzurro, ma con un difetto si ha un liquido torbiccio che lentamente lascia depositare dell'azzurro di Berlino; con un eccesso, un liquido più o meno verdastro che lentamente si intorbida.

Ora, poichè il ferro-cianuro-potassico non reagisce che col ferro impiegato con un residuo alogenico a dare bleu solubile, nelle condizioni testè dichiarate, le colorazioni così determinatesi nei nostri liquidi dovevano, necessariamente, essere dipendenti dalle quantità di cloruro ferrico non idroliticamente decomposto, e quindi bastava poter valutare in ogni liquido l'intensità della colorazione per ricavarne un criterio in base al quale poter riconoscere la quantità di ferro tutt' ora in rapporto con cloro. Queste diverse intensità di colorazione potevano esser valutate e lo furono infatti, a mezzo di un colorimetro.

D'altra parte l'esame delle soluzioni ci aveva già fatto riconoscere che per ogni grado di diluizione l'azione idrolitica non solo non si effettua pienamente che dopo circa 48 ore, ma ci autorizza a ritenere anche che essa nei primi istanti deve essere pressochè nulla, poichè solo dopo alcune ore si avverte mutamento di colore.

Ciò posto, confrontando fra loro ad un colorimetro, l' intensità della colorazione prodotta dal prussiato giallo in soluzioni preparate nell'atto, e quella presentata da soluzioni identiche ma lasciate a sè per più di 2 giorni, dovevano trovare per queste una minore intensità, dipendentemente da che per azione dell'acqua parte del ferro non poteva più reagire col prussiato, non trovandosi più in rapporto con cloro.

Le esperienze si effettuavano nel modo seguente :

Preso un dato volume del liquido in esame vi aggiungevamo

prussiato giallo in soluzione diluitissima, fino a che una goccia della miscela portata in contatto di una goccia di acetato d'uranio su carta da filtro, dava appena indizio di leggero eccesso del reattivo. A tal punto si versava il liquido azzurro limpidissimo in un cilindro del colorimetro Bruttini, ponendo nell'altro cilindro un liquido campione, di identica concentrazione ma preparato nell'atto e nello stesso modo trattato con prussiato, e facevamo l'osservazione di confronto calcolando la quantità di sale ferrico che aveva reagito col prussiato e quindi tutt'ora indecomposto, dalle differenti altezze cui dovevamo portare le due colonne liquide per avere la stessa intensità di colore.

Prima però di esperimentare sulle soluzioni da noi preparate, come già si è detto, abbiamo voluto riconoscere se la soluzione preparata dapprima, contenente cioè gr. 16,6 di cloruro ferrico per litro, risultava da cloruro ferrico inalterato, che non aveva subito cioè alcuna scomposizione dipendentemente dall' acqua in cui si trovava disciolto. A questo scopo preso un dato volume di detto liquido, lo ponemmo ad evaporare nel vuoto, su cloruro calcico, alla temperatura ambiente, fino a ridurlo alla metà. Poi trattato con prussiato giallo tanto il liquido primitivo, quanto quello così concentrato, li sottoponemmo all'osservazione colorimetrica e constatammo che si aveva la stessa intensità di colorazione per una altezza della colonna del liquido primitivo, precisamente doppia di quella del liquido evaporato: prova certa questa che in una soluzione contenente gr. 16,6 di cloruro ferrico per litro, il sale ferrico non è minimamente dissociato.

Nelle determinazioni effettuate sulle altre soluzioni, incontrammo due inconvenienti ai quali però ovviammo facilmente:

1° Per le soluzioni molto diluite, il colore giallo di esse dà con l'azzurro del bleu solubile, un verde brillante la cui tinta non è paragonabile all'azzurro del liquido campione.

2° Per le soluzioni dalla 3ª in poi, il colore azzurro va sensibilmente aumentando col tempo: per le prime (dalla 3ª alla 7ª) l'aumento è apprezzabile solo a capo di qualche ora, per le altre è rapido e per la decima tanto da render malagevole l' osservazione.

Al primo rimediammo aggiungendo al liquido campione alcune gocce di soluzione diluitissima di tropoelina fino ad avere una stessa

gradazione di color giallo nei due liquidi da trattarsi col prussiato. Al secondo, effettuando l'osservazione quanto più rapidamente era possibile.

Vedremo in seguito a che debba attribuirsi quest'aumento nell'intensità della colorazione.

Nel quadro che segue sono consegnati i risultati numerici di queste osservazioni: i numeri della 1ª colonna rappresentano la quantità di cloruro ferrico disciolto in un litro di acqua per ogni soluzione; quelli della 2ª la quantità di ferro che corrisponde al cloruro controindicato; quelli della 3ª, la quantità di ferro rimasto in rapporto con cloro e calcolato dall'assaggio colorimetrico, quelli della 4ª, infine, indicano quanto per cento del ferro totale ha dato reazione col prussiato.

L'osservazione si limita alle prime dieci perchè l'undicesima e seguenti non si colorano più col prussiato se non dopo del tempo:

	I. Cloruro ferrico in 1 litro	II. Ferro in 1 litro	III. Ferro rivelatosi al prussiato	IV. Quanto per % di ferro si è rivelato al prussiato
1	Gr. 3,3200	1,1456	1,1387	99,40
2	» 1,6600	0,5728	0,5693	99,40
3	» 1,1066	0,3818	0,2919	76,45
4	» 0,6640	0,2291	0,1077	74,55
5	» 0,3320	0,1145	0,0627	54,75
6	» 0,1660	0,0572	0,0251	43,88
7	» 0,1106	0,0381	0,0135	35,43
8	» 0,0830	0,0286	0,0098	34,26
9	» 0,0664	0,0229	0,0075	32,75
10	» 0,0415	0,0143	0,0030	20,97

Dai numeri riportati nella 4ª colonna si rileva subito che nelle prime due soluzioni la scomposizione deve esser nulla. Infatti troviamo sempre in esse 99,4 per cento del ferro discioltovi allo stato

di cloruro; la diminuizione del 0,6 per cento, costante per due soluzioni di concentrazione così diversa, dev' essere dipendente da errore nell'osservazione colorimetrica; tal quantità infatti corrisponde a una differenza di millimetri 0,9 su 15 centimetri di altezza della colonna osservata.

La scomposizione quindi comincia solo dopo la 2ª soluzione e cioè per un contenuto in cloruro ferrico, certo inferiore all' 1,66 per litro, concordemente a quanto si è già osservato e cioè che soltanto nella 3ª soluzione comincia ad avvertirsi l'aumento di colorazione dopo poche ore che è stata preparata. Può dirsi, inoltre, che la scomposizione totale conducente a idrato ferrico e acido cloridrico, relativamente a tutta la massa del cloruro disciolto, si ha solo nella 15ª soluzione e cioè per concentrazioni corrispondenti a gr. 0,0083 di cloruro ferrico per litro, come già è stato avvertito.

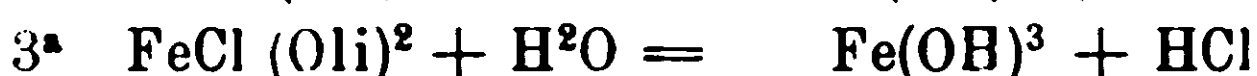
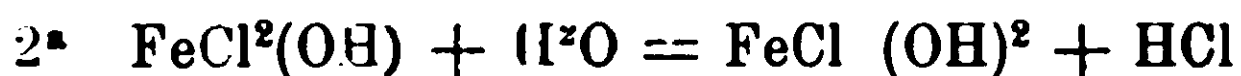
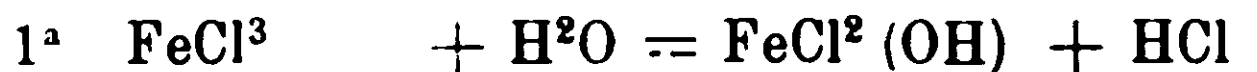
Questi risultati numerici, inoltre, ci conducono necessariamente a riconoscere che, non solo come dice W. Ostwald ([1]) "... i sali " ferrici, anche ad acidi forti, in soluzione acquosa, sono più o " meno idroliticamente dissociati in acido libero e idrato ferrico " colloidale disciolto ....."; ma anche il modo di scomposizione e la quantità del sale dissociato devono dipendere dai gradi diversi di diluizione. Se ciò non fosse, non sapremmo davvero a qual causa attribuire il fatto che fino alla soluzione decima inclusive, il cloruro sodico non determina la deposizione d'idrato ferrico e questa comincia soltanto ad avvertirsi nella decima, e più si accentua nelle seguenti le quali non reagiscono più, subito, col prussiato giallo.

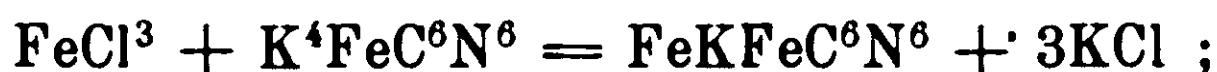
Secondariamente dal come va diminuendo nelle dette soluzioni la quantità del ferro ancora in condizione da reagire col prussiato, ci sembra possa ritenersi che la scomposizione stessa si effettuì in due fasi distinte, fasi che non sapremmo a che cosa attribuire se l'azione dell'acqua sul cloruro ferrico dovesse esprimersi semplicemente con l'equazione :

$$FeCl^3 + 3H^2O = Fe(OH)^3 + 3HCl$$

([1]) Die Wissensch. Grund d. Analyt. Chem., pag. 126.

per la quale l'azione idrolitica una volta iniziata dovrebbe procedere di pari passo con l'aumentare della diluizione; ma che invece trovano, esse fasi, la loro ragione di essere se si ammette che l'azione idrolitica si compia successivamente come esprimono le equazioni:

1ª $FeCl^3 + H^2O = FeCl^2(OH) + HCl$
2ª $FeCl^2(OH) + H^2O = FeCl(OH)^2 + HCl$
3ª $FeCl(OH)^2 + H^2O = Fe(OH)^3 + HCl$

Infatti per soluzioni di cloruro ferrico tali che per esse non sia iniziata la scomposizione idrolitica (e per quanto abbiam detto possiamo ritenere che essa non si inizi che per liquidi contenenti circa 1,5 di cloruro ferrico per litro e meno), la reazione col prussiato giallo si effettuerà evidentemente secondo l'equazione:

$$FeCl^3 + K^4FeC^6N^6 = FeKFeC^6N^6 + 3KCl \;;$$

ma per soluzioni più diluite, tali cioè che in esse siasi già determinata la reazione espressa dalla 1ª equazione, poichè il prussiato non reagisce che col ferro in rapporto con cloro, all'effetto della formazione del bleu solubile dovremo tener conto soltanto di $FeCl^2$ e dall'equazione:

$$3FeCl^2(OH) + 2K^4FeC^6N^6 = 2FeKFeC^6N^6 + 6KCl + Fe(OH)^3 \;,$$

rileveremo che il bleu solubile si formerà soltanto relativamente ai $^2/_3$ del ferro totale: e così per la 2ª equazione dovremo tener conto soltanto di FeCl e dall'equazione:

$$3FeCl(OH)^2 + K^4FeC^6N^6 = FeKFeC^6N^6 + 3KCl + 2Fe(OH)^3 \;,$$

rileveremo che il bleu solubile si formerà in rapporto a $^1/_3$ del ferro totale.

Per la 1ª azione la percentuale del ferro che per essere in rapporto col cloro può ancora concorrere a costituire bleu solubile sarà espressa da 66,6; per la 2ª da 33,3: la 7ª la ritroviamo compresa fra la 3ª e la 5ª soluzione, la 2ª fra l'8ª e la 9ª.

La reazione conducente a $FeCl^2(OH)$ si inizia quindi per dilui-

zioni corrispondenti a circa 1,5 di cloruro per litro, e procede rapidamente da prima poi più lentamente per essere, teoricamente, completa per soluzioni contenenti circa 0,45 di cloruro ferrico per litro. Queste reazioni, però, non procederanno in modo assoluto; dapprima si inizierà la prima fase e quella soltanto e ce lo dimostra il fatto che dalla 3ª alla 4ª soluzione e cioè per una diminuzione del contenuto in cloruro ferrico da gr. 1,106 a gr. 0,66 la percentuale nel ferro tuttora impegnato a cloro, diminuisce solo da 76,45 a 74,55, e solo quando questa prima fase sarà già avanzatissima potrà iniziarsi anche la 2ª, conducente a $FeCl(OH)^2$, e dalla 5ª in poi certamente per ogni grado di diluizione si avranno in presenza i due idrati-cloruri in proporzioni differenti a costituire coll'acqua e con l'acido cloridrico un equilibrio perfettamente stabile. La 2ª fase conducente all'idrato cloruro $FeCl(OH)^2$, come abbiamo detto, potrà essere appena iniziata nella 4ª, ma essa procede ancor più lentamente quanto più è avanzata, nè possiamo ritenerla completa che per la 8ª soluzione circa alla quale corrisponde la precedente 34,26 pel ferro ancora impiegato con cloro. La 3ª fase conducente a idrato può supporsi già iniziata in questa 8ª soluzione, ma ad ogni modo essa dev' essersi determinata solo relativamente a piccolissima quantità di ferro dal momento che nè questa, nè la soluzione 9ª, seguente lasciano deporre idrato ferrico quando sieno saturate con cloruro sodico; e questa 3ª fase procede ancor più lentamente delle altre e in rapporto coll'aumentare della diluizione; essa non è completa nemmeno nella 14ª soluzione e cioè per una diluizione quintupla di quella alla quale può supporsi che si inizii, poichè essa soluzione sebben lentamente pur reagisce sempre col prussiato, prova certa che vi esiste sempre ferro con cloro; la dissociazione completa a idrato ferrico, relativamente a tutto il cloruro ferrico disciolto, l'abbiamo solo nella 15ª soluzione e cioè per concentrazioni prossime a gr. 0,0083 di cloruro per litro.

Queste conclusioni, che ci sembrano bastantemente giustificate dalle considerazioni surriferite, non concordano con quelle cui giunse il Krecke. Egli infatti, ritiene che a temperatura ordinaria il cloruro ferrico si dissocia a idrato ferrico e acido cloridrico per diluizioni comprese fra $^1/_8$ e $^1/_{16}$ corrispondenti cioè, rispettivamente, a 0,125 e 0,062 gr. di cloruro ferrico per litro. Al termine più basso di Krecke (0,062 $^0/_{00}$) per noi corrisponderebbe soltanto la 2ª fase

della reazione, quella conducente a $FeCl(OH)^2$. L'autore sarà stato, forse, indotto a tal conclusione dalla forte colorazione che assumono soluzioni siffatte lasciate a sè per non meno di 49 ore.

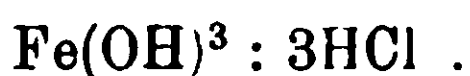
Le considerazioni fin qui esposte, trovano conferma nei resultati delle esperienze seguenti, fatte allo scopo di riconoscere la causa che determina l'aumento di colorazione, avvertito nei liquidi lasciati a sè dopo l'aggiunta del prussiato giallo.

Da queste esperienze escludemmo le prime due soluzioni per le quali il fenomeno non fu avvertito e la dissociazione era nulla, e anche fu esclusa la 15ª che non reagisce più in nessun modo col prussiato. A ciascuna delle soluzioni prese in esame aggiungemmo prussiato giallo fino a che l'acetato d'uranio ne svelò un leggerissimo eccesso, poi le lasciammo a sè all'oscuro avendo riconosciuto che alla luce il bleu solubile soggiace a profonde alterazioni. Il giorno successivo trovammo in tutti i liquidi aumentata la colorazione, alcuni, i più concentrati, avevano lasciato depositare dell'azzurro di Berlino, in nessuno l'acetato d' uranio svelava più il leggerissimo eccesso di prussiato. Ne aggiungemmo ancora fino a riottenerne indizio e lasciammo nuovamente a sè all'oscuro. Il giorno successivo trovammo quasi tutti i liquidi più intonsamente colorati, in alcuni era scomparso il deposito di azzurro di Berlino, in altri invece si era formato; l'acetato d' uranio non dava più indizio di prussiato in nessuno di essi. Aggiungemmo altro prussiato, lasciando all'oscuro e così facemmo per diversi giorni, fino a che il leggerissimo eccesso di prussiato non persistè per 2 giorni, prova che ogni reazione era esaurita.

Dopo 8 giorni, circa, ottenemmo tutti i liquidi limpidissimi e colorati in azzurro con intensità decrescente. Confrontammo allora, la colorazione di ciascun liquido con quella offertaci da altro di eguale concentrazione, ma recentissimo, trattato col prussiato e, per ogni grado di diluizione, avemmo, salvo piccole differenze, uguale intensità di colorazione tanto nel liquido d'esperienza quanto nel liquido campione, avemmo cioè lo stesso effetto come se non avesse avuto luogo dissociazione alcuna.

Le reazioni chimiche successivamente determinatesi in ogni liquido e per le quali viene del tutto annullata l' azione idrolitica, trovano, a parer nostro, ampia spiegazione nelle considerazioni seguenti :

L'aumento di colorazione, sempre accompagnato da consumo di prussiato giallo, evidentemente deve ripetersi da formazione di nuovo bleu solubile, e, poichè il prussiato giallo non reagisce che con ferro impegnato con residui alogenici, necessariamente deve aver avuto luogo una ricostituzione di cloruro ferrico, lenta sì, ma col tempo relativamente alla quantità totale del ferro posto in soluzione. E questa ricostituzione è determinata appunto dal grado di diluizione dei diversi liquidi. Nelle soluzioni ora prese ad esame, poichè la dissociazione è più o meno avanzata, possiamo considerare i due idrati-cloruri $FeCl^2(OH)$ e $FeCl(OH)^2$ sia da soli, sia mescolati in varia proporzione. Quando il prussiato giallo reagisce su di essi parte del ferro ($^1/_3$ relativamente a $FeCl^2(OH)$; $^2/_3$ relativamente a $FeCl(OH)^2$) passa necessariamente allo stato d'idrato. Allora nei liquidi azzurri abbiamo, indipendentemente dal bleu solubile e dal cloruro potassico formatisi nella reazione, acido cloridrico (o i suoi joni), liberatosi per l' azione idrolitica, e idrato ferrico, nel rapporto preciso :

$$Fe(OH)^3 : 3HCl .$$

Ma acido cloridrico e idrato ferrico, in queste proporzioni, possono stare in presenza senza reagire a patto soltanto che vi sia una massa di acqua sufficiente ad annullare l' azione dell'acido, condizione questa che è realizzata soltanto, come abbiamo veduto, per un contenuto in cloruro ferrico di gr. 0,0083 per litro. Per diluizioni inferiori, e i liquidi che presentano il fenomeno della ricostituzione sono appunto in questa condizione, l'acido cloridrico lentamente ma pur sempre agirà sull'idrato ferrico a ricostituire nuovo cloruro ferrico, e il ferro, così tornato in rapporto con un residuo alogenico, potrà reagire col leggerissimo eccesso di prussiato determinando l'aumento di colorazione.

Evidentemente questa ricostituzione di cloruro ferrico non sarà completa, essa si arresterà quando in soluzione, idrato ferrico, acido cloridrico e acqua, si troveranno in tal rapporto che per circa gr. 0,0083 di cloruro che potrebbe ricostituirsi, si abbia un litro di acqua; e a questo si dovranno appunto le leggerissime differenze già riscontrate nelle intensità di colorazione.

Da tutto quanto precede può dunque concludersi:

1° Il cloruro ferrico quando sia sciolto in acqua nella proporzione di circa gr. 0,008 per litro, dopo un tempo non inferiore alle 48 ore, si scompone interamente, reagendo con l'acqua, a dare idrato ferrico colloidale di Graham e acido cloridrico, il quale finchè persiste tale diluizione non agisce sul cloruro ferrico e, quindi, persiste anche la scomposizione avvenuta.

2° Con minori quantità di acqua, si hanno ragioni per ritenere che la scomposizione si fa prima a idrato-cloruro $FeCl^2(OH)$ e acido cloridrico, poi a $FeCl(OH)^2$ e altro acido cloridrico, i quali costituiscono un equilibrio stabile per ogni grado di diluizione.

3° Disturbato quest' equilibrio con prussiato giallo, il quale reagendo solo col ferro tuttora impegnato con cloro, fa bleu solubile e idrato ferrico, poichè manca la quantità di acqua necessaria per annullare l' azione dell' acido cloridrico sull' idrato, essi reagiscono fra loro a ricostituire cloruro ferrico, venendo così ad annullarsi l'effetto dell'azione idrolitica.

Abbiamo anche intrapreso lo studio della scomposizione del solfato ferrico, sul quale riferiremo non appena ultimate le determinazioni occorrenti. Possiamo dire intanto che anche pel solfato la scomposizione procede a formare prima idrati-solfati insolubili e idrato ferrico dopo, il quale, però, per la presenza dell'acido solforico non assume lo stato colloidale. Inoltre anche pel solfato si verifica il fatto della ricostituzione per soluzioni nelle quali la quantità di acqua è insufficiente ad impedire l' azione dell' acido solforico sull'idrato ferrico.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulla decomposizione di alcuni triazoturi;

di A. PERATONER e G. ODDO.

(*Giunta il 27 maggio 1895*).

L'importantissima scoperta, fatta da Ramsay, dell'esistenza dell'elio sulla nostra terra e lo studio delle proprietà di questo gaz vengono a confermare sempre più il concetto che l'argon [1], isolato dall'atmosfera da Lord Rayleigh e Prof. Ramsay e poi da quest' ultimo dalla cleveite, debba considerarsi come un nuovo corpo semplice o come un miscuglio di nuovi elementi.

Noi non ci fermiamo ad esaminare le varie opinioni che a questo riguardo furono emesse sino a pochi giorni addietro da diversi scienziati e che si basano sia sopra considerazioni teoriche [2], sia sopra osservazioni spettroscopiche [3]. Notiamo però che, a quanto sembra, un numero non indifferente di chimici è ancora dell' opinione che l'argon possa essere una modificazione allotropica dell'azoto; per convincersene basti sfogliare gli ultimi numeri della Chemiker-Zeitung coi resoconti delle sedute di varie società chimiche [4].

Fin da quando Mendelejeff, Berthelot [5] ed altri, tenendo specialmente conto del peso molecolare 40 dell'argon, vicino a 42 (N_3), ritennero come probabile che questo nuovo gaz potesse considerarsi quale polimero dell' azoto, noi abbiamo istituito delle esperienze sulla decomposizione dell'acido triazotoidrico HN_3 e di alcuni suoi sali, ricercando l'argon fra i gaz formatisi nelle varie reazioni.

(1) Per ragioni di etimologia crediamo giusto, contrariamente alla proposta del Prof. Nasini, di dire anche nella nostra lingua *argon*. Bisogna distinguere fra le voci greche ἀργὸν, inerzia, e Ἀργὼ, nome mitologico. Essendo presi parecchi nomi di elementi chimici dalla mitologia greca, ad esempio titanio, tantalio, è bene ricordare per l'argon l'origine della sua denominazione.

(2) Nasini, " Sopra l'argo ". Atti dell'Istituto Veneto, Marzo 1895. " Lecoque de Boisbaudrand ", Compt. Rend. 1895, fasc. 20.

(3) Crookes. Lockyer, Comptes rend. Marzo e Maggio 1895. Deslandres, Compt. rend. 1895, fasc. 20. Runschke, Aix-la-Chapelle, 27 Aprile. Chemiker-Zeit. 1895, p. 860. Runge e Paschen, Chemiker-Zeit. 1895, pag. 997.

(4) Mendelejeff, Gorbow, 14 Febbraio e 14 Marzo, St. Petersburg. Berthelot, Comp. rend. 1895, pag. 584, 18 Marzo. Dorossewsky, Moska 15 Marzo. Norton, Cincinnati, 16 Aprile. Dittmar, Jäger, Storch; Vieuna 6 Aprile 1895. Brauner, Phipson, Chemical News ecc.

(5) Loco citato.

Queste esperienze avrebbero potuto condurre alla preparazione dell'argon oppure a quella di una modificazione allotropica dell'azoto [1] per la via più diretta e più facile, trovandosi in tali composti preformato il nucleo N_3; ma nel caso anche di un risultato negativo, non sarebbero state affatto prive di valore, perchè avrebbero reso per lo meno poco verosimile la formazione dell' argon da un composto azotato qualsiasi e quindi anche la formola N_3 per la molecola di questo corpo.

Dei composti triazotici l'unico finora sperimentato [2] è il sale ammonico dell'acido azotidrico che sottoposto all' elettrolisi da Hittorff [3], fornì idrogeno e azoto. Tuttavia Jäger e Storch [4] recentemente, richiamando l'attenzione sopra alcune irregolarità nell'esperienza di Hittorff, credouo di poterle riferire alla formazione dell'argon.

Noi riassumendo il risultato delle nostre esperienze possiamo asseverare che da tutti i triazoturi presi in esame non abbiamo ricavato altro che azoto puro: la quantità di gaz residuale non combinabile all' ossigeno era costante in tutte le esperienze e talmente esigua (circa 0,05—0,1 cc. per 100 cc. di gaz impiegato) da doversi attribuire all'aria atmosferica disciolta nell'acqua, sulla quale dovevansi necessariamente manipolare i gaz.

Le irregolarità osservate da Hittorff dipendono, come abbiamo potuto verificare, da una trasformazione che l'acido azotidrico subisce durante l'elettrolisi e su cui ritorneremo in seguito.

Saponificazione del triazo-p-nitrobenzene.

E. Noelting, E. Grandmougin ed O. Michel [5] che prepararono l'acido azotidrico per saponificazione del p-nitrotriazobenzene osser-

[1] Per varie ragioni che crediamo inutile di esporre non possiamo del tutto dividere l'opinione di Schild (Chemiker Zeit. 1895, pag. 854) riguardo alla formazione della modificazione allotropica di un elemento partendo da un composto dell'elemento stesso.

[2] Sappiamo da una comunicazione privata del prof. R. Nasini che egli recentemente sottopose l' acido azotidrico all' elettrolisi: i suoi risultati corrispondono perfettamente a quelli da noi ottenuti e mostrano che non si forma affatto argon.

[3] Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 594.

[4] Chemiker-Zeit. 1895, pag. 1010.

[5] Berichte **25**, pag. 3329, 1892.

vano che questa saponificazione procede di pari passo con la riduzione in p-nitroanilina, mentre contemporaneamente si svolge azoto in quantità molto inferiore a quella teoricamente prevista. Colpiti da quest'ultimo fatto noi abbiamo anzitutto ripetuto più volte questa esperienza, dalla quale del resto ricavammo sufficiente acido azotidrico per le successive ricerche.

Dall'apparecchio che usammo per la saponificazione veniva dapprima scacciata completamente l'aria con ossigeno; il gaz svoltosi nella reazione si raccoglieva sull' acqua ; infine cessato lo svolgimento si spostava il residuo coi vapori dell' alcool della potassa alcoolica.

Dobbiamo intanto notare che lo svolgimento di gaz ha luogo soltanto al principio dell'operazione ed è già finito dopo $^1/_4$ d'ora all'incirca. Secondo le parole testuali di Noelting, Grandmougin e Michel si sarebbe indotti a credere che la riduzione dell'azoimide proceda gradatamente con la saponificazione , il che non corrisponde alla nostra osservazione: la riduzione in nitroanilina deve avvenire subito, mentre la formazione di acido azotidrico si compie solamente per l'azione prolungata dell'idrato potassico.

100 centimetri cubici del gaz ottenuto, che conteneva circa metà del suo volume di ossigeno, li sottoponemmo all'azione delle scintille elettriche in presenza di idrato potassico aggiungendo dell'ossigeno mano mano che avveniva l' assorbimento. Disponevamo di un rocchetto che con 4 pile Bunsen dava scintille di 2 centimetri; il gaz era contenuto in un eudiometro del diametro di centim. 2,5 e della capacità di 200 cc. e veniva attraversato da scintille di circa 5 mm. di lunghezza. L' assorbimento era abbastanza rapido: ottenemmo un massimo di 12 cc. all'ora, però si dovette protrarre ogni esperienza per 3 o 4 giorni onde condurla a fine stante che l'assorbimento è lentissimo, quando vi è eccesso di ossigeno.

Dopo l'eliminazione dell'ossigeno con pirogallato potassico rimasero 2 cc. che per ulteriore azione delle scintille nel modo detto si ridussero a 0,1 cc. circa.

Determinammo pure col metodo effusiometrico di Bunsen il peso specifico del gaz ricavato dopo avere assorbito l'ossigeno e disseccato con cloruro di calcio.

Eccone i risultati :

	Tempo impiegato	Peso specifico trovato	Peso specifico dell'azoto puro
Aria	100″		
Gaz in esame	98″	0,96	0,97
Azoto dal nitrito ammonico	98″	0,96	

Elettrolisi del triazoturo di sodio.

Per l' elettrolisi dei composti triazotici ci siamo serviti di un piccolo voltametro della capacità di circa 15 cc., costituito da un tubo ad U chiuso da turaccioli, per i quali passavano e i tubi di svolgimento e i reofori attaccati a lamiuette di platino distanti circa 6 cm. fra di loro. I gaz si raccoglievano sull'acqua in campanelle graduate.

Visto che l' acido azotidrico stesso offriva al passaggio della corrente una resistenza così grande da non potersi vincere coi mezzi a nostra disposizione, abbiamo sottoposto prima all'elettrolisi il triazoturo di sodio in varie condizioni. Operammo con soluzione al 1 % fortemente alcalina, con un' altra neutra al 3 % e con una terza contenente 2 % di NaN_3 ed 1 % di acido idrazotico libero. Queste soluzioni venivano già decomposte dalla corrente fornita da 4 pile Bunsen ; con 8 accumulatori (circa 15 Volt) lo sviluppo di gaz era rapido. Il risultato delle tre esperienze fu a un di presso lo stesso, anche nel caso della soluzione acida, poichè l'idrato sodico che veniva a formarsi nell' elettrolisi neutralizzava dopo breve tempo l'acido, continuando quindi la decomposizione in soluzione alcalina.

I volumi di gaz che si svolgevano da principio erano nel rapporto di 3 : 1 corrispondente alla formola N_3H, ma tosto cominciava ad aumentare la quantità di idrogeno e dopo parecchie ore ottenevansi al polo negativo 2 volumi per 1 al polo positivo; questo rapporto quindi rimaneva costante. Ciò dimostrava che era finita l' elettrolisi del triazoturo e avveniva soltanto quella dell' idrato sodico; quindi si sospendeva l'esperienza.

Il gaz raccolto al polo positivo era difatti costituito da ossigeno ed azoto. Eliminato il primo, si sottopose il residuo (63 cc.) all'azione delle scintille in presenza di eccesso di ossigeno ed alcali, e

quando non vi fu più assorbimento, si trattò con pirogallato potassico: rimase indisciolto 0,05 cc. di gaz.

Però lo quantità di ossigeno ed azoto non stavano in nessun rapporto determinato rispetto al volume di idrogeno ricavato. Così in un'esperienza si ebbe per 276 cc. di idrogeno un miscuglio di 94 cc. di ossigeno e 34 cc. di azoto. Calcolando il primo come acqua, il secondo come N_3H, vi era sempre un forte eccesso di idrogeno che non poteva dipendere solamente dalla diversa solubilità dei gaz nell'acqua e doveva quindi portare necessariamente alla conclusione che fosse sparita per reazione secondaria una parte dell'ossigeno o dell'azoto o di entrambi. Riuscimmo difatti a dimostrare nel liquido, rimasto dopo l'elettrolisi, la presenza di quantità rimarchevole di acido nitrico (reazioni con la brucina e la difonilammina). Oltre a questo composto ossigenato dell'azoto nessun altro sembra che si formi, almeno il reattivo di Griess non svelò tracce di acido nitroso.

Elettrolisi dell'acido azotidrico.

Non saremmo riusciti a fare quest'esperienza se il prof. D. Macaluso di questa Università non avesse messo a nostra disposizione la dinamo e la batteria di accumulatori del suo laboratorio di fisica sentiamo quindi il dovere di rendere pubbliche grazie all'egregio professore per la cortesia usataci.

L'acido impiegato fu distillato 2 volte sull'acido solforico. Con 30 accumulatori (58 Volt) la decomposizione di una soluzione di acido azotidrico al 10 $^0/_0$ circa si inizia appena; con 54 (104 Volt) lo sviluppo di gaz è lentissimo, ma poco a poco diviene più regolare aumentando sempre, finchè dopo un quarto d'ora circa bisogna diminuire la forza elettromotrice per non avere una reazione tumultuosa.

Riguardo ai volumi di gaz che si svolgono è da osservare che dapprima si hanno regolarmente 3 volumi al polo positivo per 1 al negativo, ma dopo un certo tempo, e precisamente quando lo svolgimento dei gaz diviene rapido, diminuisce la quantità di idro geno aumentando invece gradatamente quella del gaz al polo positivo; ciò si osserva ancora dopo parecchie ore. Trascriviamo qui

i dati di un' esperienza; ogni numero successivo al primo indica l'aumento di volume.

	Polo—	Polo+
cc.	1,5	4,5
	0,7	2,0
	3,8	11,0
	2,5	7,5
	1,3	4,0
	1,5	5,0
	1,0	4,5
	1,2	6,0

Il gaz sviluppato al polo positivo non era che azoto. Messo in contatto con pirogallato potassico non lasciò assorbire che $^1/_{60}$ del suo volume: trattavasi evidentemente di ossigeno proveniente dall'acqua su cui si raccolse il gaz. Sottoposto quindi all' azione delle scintille elettriche in presenza di eccesso di ossigeno e di alcali diluito si ridusse, dopo il trattamento con pirogallato, a quella frazione di centimetro cubico riscontrata anche nelle altre esperienze.

Però se esaminiamo le quantità relative di azoto ed idrogeno che si formano durante l' elettrolisi ci colpisce il fatto che dopo un certo tempo diminuisce continuamente quello del secondo. Abbiamo un caso analogo, ma inverso, di quello che si verifica per l' elettrolisi del sale sodico, durante la quale va aumentando la quantità di idrogeno e diminuendo quella dell' ossigeno. Qui aumenta l'azoto e quindi la sparizione dell'idrogeno è dovuta ad una reazione secondaria, nella quale una parte dell'idrogeno allo stato nascente agisce come riduttore. L'aumento graduato della conducibilità elettrica dell'acido azotidrico conferma questo fatto. Evidentemente la conducibilità aumenta, perchè si forma un elettrolito: ebbene i soli elettroliti che in queste condizioni potevano ottenersi da una soluzione di acido azotidrico puro erano i sali di ammonio e d'idrazina, il che implica che una certa parte dell' idrogeno allo stato nascente doveva mancare per la formazione di queste basi.

Nel liquido rimasto dall'elettrolisi non constatammo la presenza dell'idrazina, però col reattivo di Nessler potemmo dimostrare quella dell'ammoniaca. Non abbiamo fatto alcuna determinazione quanti-

tativa, ma a giudicare dal paragone fatto con soluzione titolata di cloruro ammonico la quantità di ammoniaca non doveva essere indifferente.

Decomposizione del triazoturo di argento.

Dopo le decomposizioni blande descritte dei composti triazotici abbiamo voluto pure studiare il gas che si produce in una decomposizione tumultuosa e perciò preferimmo l'esplosione del sale di argento come una delle più energiche.

Il triazoturo di argento necessario fu preparato col metodo di Angeli [1]. Dobbiamo osservare a questo proposito che operando secondo le indicazioni dell'autore si ha svolgimento di azoto e rendimento scarso del sale. Ciò dipende dalle quantità relative di solfato d'idrazina e di nitrito d'argento che si mettono a reagire. Il migliore risultato si ha, quando si impiegano i due sali in soluzione satura a freddo e nel rapporto di un volume del primo per due del secondo (meno solubile) versando i liquidi in vaso largo e mescolando rapidamente: lo sviluppo gassoso viene così impedito completamente.

Questa sostanza esplosiva non potendo essere impiegata che in piccole quantità fu da noi suddivisa nel seguente modo. Il precipitato lavato per decantazione venne ripartito col liquido in varii tubi d'assaggio tirati a coda aperta, alla quale mediante gomma era unito un tubicino di vetro sottile della lunghezza di circa due centimetri; depositatosi il sale pesante al fondo dei tubicini, si staccavano questi e con carta da filtro si tirava via quel poco di liquido soprastante. I tubicini così preparati contenevano da 5 a 8 milligrammi di sale e detonavano fortemente nella fiamma Bunsen.

La decomposizione del sale fu prodotta per azione del calore Non resistendo all'esplosione i congegni di vetro ricorremmo ad un apparecchio di ferro [2]. Questo aveva la forma di un tubo di Meyer per la determinazione della densità di vapore, resisteva alla pressione di 100 atmosfere, era della capacità di circa 50 cc. e

(1) Gazz. chim., 23, II, 293.

(2) Ringraziamo l'egregio Ing. Rueben dell'interesse mostrato per le nostre esperienze e del regalo di questo apparecchio costruito nella fonderia Panzera secondo le di lui indicazioni.

portava a metà d' altezza una bacinella di ferro in cui circolava l'acqua, cosicchè le parti superiori potessero rimanere fredde. Un tubo laterale permetteva di raccogliere il gaz; superiormente era attaccato un tubo di gomma chiuso da due pinzette, per il quale ad intervalli si introducevano i tubetti col sale argentico.

Adoperando il sale ancora umido ci siamo accorti che assieme ad altro gaz si svolgeva molto idrogeno e fu quindi nostra cura di eliminare possibilmente ogni traccia d'umidità, facendo passare prolungatamente per l'apparecchio caldo una corrente di anidride carbonica secca, ponendo fra l' apparecchio e la vasca d' acqua del cloruro di calcio, e disseccando alla stufa il triazoturo nei tubetti. Quest'ultima operazione si fa senza alcun pericolo: abbiamo tenuto a 100^0 per varie ore alcuni decigrammi del sale senza osservare nconvenienti.

Nonostante queste precauzioni non si potè evitare la formazione di piccole quantità di idrogeno dovute senza alcun dubbio a tracce di umidità che entrava nell'apparecchio quando vi si introducevano i tubetti.— Finite le esplosioni si spostava il residuo del gaz con anidride carbonica.

Il gaz ottenuto nelle varie operazioni ascendeva, dopo trattamento con idrato potassico, da 60–100 cc. Sottoposto da solo all'azione delle scariche elettriche non cambiò di volume; dopo l'aggiunta di ossigeno la scintilla produsse leggera detonazione seguita da contrazione di volume, dalla quale si dedusse che la quantità d'idrogeno corrispondeva a 5 cc. (per 100 di gaz impiegato).

Una parte del gaz (50 cc.) in presenza di ossigeno e di idrato potassico fu assorbito per l'azione delle scintille. Essendo dopo il contatto con pirogallato rimasto indisciolto circa $^1/_2$ cc. si ripetè l'operazione ottenendosi in fine un residuo inferiore a 0,1 cc.

Dell' altra porzione di gaz si determinò la densità, dopo avere eliminato l' ossigeno e disseccato con idrato potassico. Anche da questa determinazione risulta che il gaz ottenuto è azoto puro.

	Tempo impiegato per l'effiusso		Densità trovata	Densità dell'azoto
Aria	121″ 121″ 121″	121″		
Gaz	119,5″ 119,5″ 120″	119,5″	0,98	0,97

Le nostre esperienze dimostrano anzitutto che l' azoto ottenuto nella decomposizione dei varii triazoturi non conteneva traccia nè di argon nè tampoco di una modificazione allotropica. Esse provano inoltre che durante l'elettrolisi l'acido azotidrico per reazioni secondarie viene ossidato o ridotto a seconda che si trovi in soluzione alcalina o acida. Aggiungiamo ancora che adoperando una soluzione contenente e l' acido libero e il suo sale sodico si può infine dimostrare la presenza tanto dell' acido nitrico quanto dell'ammoniaca.

In quanto all'esperienza di Hittorff noi riteniamo quindi fuori dubbio che le irregolarità osservate piuttosto che alla diversa solubilità dei gaz nell'acqua, debbano riferirsi ad una delle reazioni secondarie da noi descritte. Avremmo voluto ripetere anche questa esperienza, ma avevamo già consumato tutto il materiale disponibile.

Il risultato dell'esperienza col sale argentico ci sembra in particolar modo interessante, poichè dimostra che nonostante la grande analogia fra i cianuri ed i triazoturi, la formazione del radicale N_3 libero (N_3—N_3) non è possibile (1).

Palermo. Istituto Chimico dell'Università. Maggio 1895.

Azione della idrossilamina sullo ftalato di metile;

di G. ERRERA.

(Giunta il 4 giugno 1895).

Ad onta che Jeanrenaud (2) nella sua memoria sull'azione della idrossilamina sugli eteri composti dica di aver ottenuto dall'etere ftalico null' altro che l' acido inalterato, volli ritentare la prova sullo ftalato di metile sperando che la sostituzione del metile all'etile avesse a facilitare la reazione. Infatti trattando una molecola di ftalato metilico disciolto in alcool con idrossilamina in leggiero

(1) Zeit. f. phys. Chem. 10, 598.

(2) Ber d. d. chem. Ges. XXII, 1270.

eccesso in presenza di due molecole di etilato sodico osservai la separazione immediata di una sostanza semisolida solubilissima nell'acqua.

Scacciato l'alcool quasi completamente a bagno maria e ripreso con acqua il residuo, questo si sciolse dando un liquido giallo ranciato che si scolorava per aggiunta di idrato sodico e dava col cloruro ferrico il precipitato rossastro caratteristico degli acidi monoidrossamici solubile in eccesso di reattivo con colorazione violetta. La soluzione del sale sodico diede per aggiunta di cloruro di bario un precipitato fioccoso che fu accuratamente lavato, sospeso in acqua e decomposto colla quantità strettamente necessaria di acido solforico. Il liquido liberato dal solfato di bario e svaporato lasciò depositare dapprima una sostanza cristallizzata in lunghi aghi giallastri che da tutte le proprietà fu riconosciuta per ftalilidrossilamina, in seguito per ulteriore concentrazione una nuova sostanza cristallizzata in minutissimi mammelloni, che fu identificata coll'acido ftalico.

Sottoponendo lo ftalato di metile in soluzione nell'alcool etilico o metilico alla azione della idrossilamina in presenza d'un grande eccesso di idrossilamina, o di ammoniaca, non notai la separazione di precipitato alcuno; i liquidi però, dai quali l'acqua precipitava buona parte dell'etere inalterato, col cloruro ferrico, davano, previa acidificazione, la colorazione violetta caratteristica degli acidi monoidrossamici. Anche lasciando l'etere a lungo a contatto con cloridrato di idrossilamina ed ammoniaca acquosa, esso in piccola parte si disciolse e il liquido dimostrò colla solita reazione la presenza di un composto idrossamico.

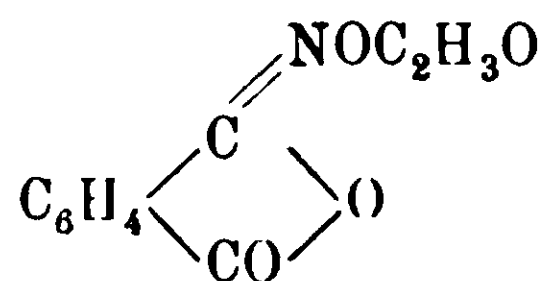
L'etere usato in queste esperienze fu preparato saturando con acido cloridrico una soluzione di acido ftalico nell'alcool metilico. Ora secondo le esperienze di Graebe (1) ed in base alla teoria che farebbe dipendere l'azione eterificante dell'acido cloridrico sopra un miscuglio di acido e di alcool, al formarsi, come prodotto intermedio, del cloruro del radicale acido (2), c'è il dubbio che lo ftalato di metile preparato nel modo ordinario abbia la formula dissimmetrica (il cloruro di ftalile essendo assai probabilmente dissim-

(1) Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 860.

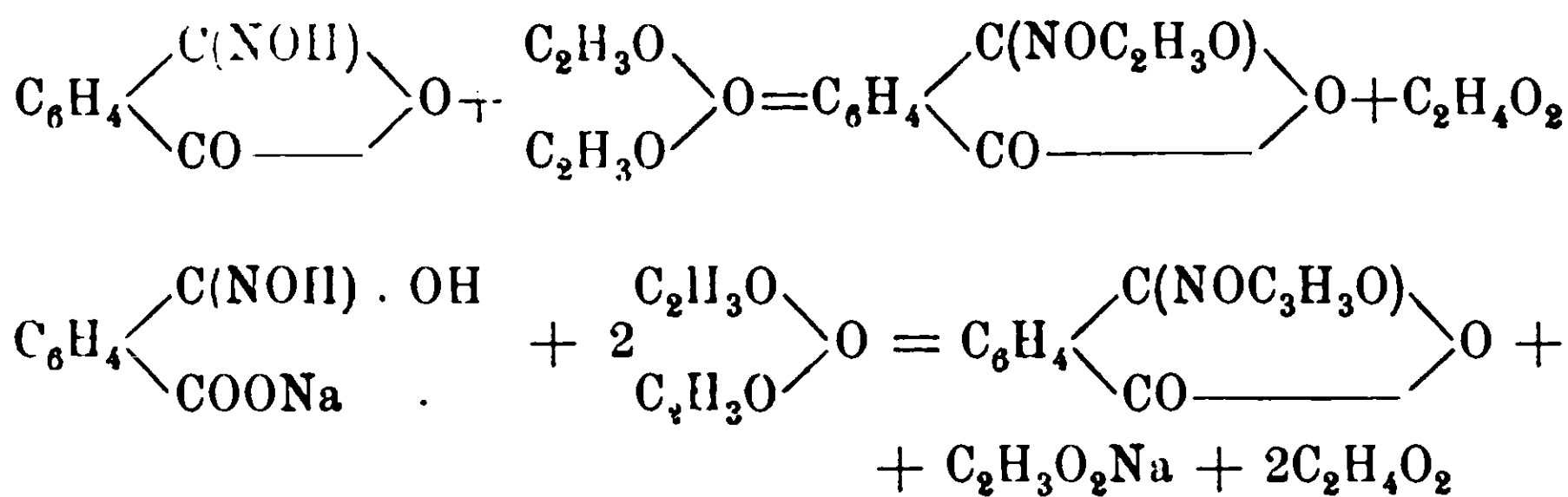
(2) Friedel, Compt. rend. LXVIII, 1557. — Sapper, Liebig's Ann. **211**, 208.

metrico). Ho voluto quindi ripetere le esperienze sopra descritte sull'etere preparato per azione dello ftalato di argento sull'joduro di metile, etere che possiede certamente struttura simmetrica. Però anche questa volta ottenni risultati identici a quelli avuti prima.

Quale sia il primo prodotto dell'azione della idrossilamina sull'etere ftalico è difficile stabilire, io però ritengo che il processo principale consista nel formarsi dapprima di un sale dell'acido ftalilidrossamico, la idrossilamina agendo sopra un solo ossimetile, o che la ftalilidrossilamina si formi durante lo svaporamento dell'acido [1].

Acetilftalilidrossilamina

Si ottiene questo composto facendo bollire per pochi minuti con anidride acetica la ftalilidrossilamina o lo ftalilidrossamato di sodio

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NOH)\\CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\rangle O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NOC_2H_3O)\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_2H_4O_2$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NOH)\,.\,OH\\COONa\end{matrix}\right. + 2\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\rangle O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NOC_3H_3O)\\CO\end{matrix}\right\rangle O +$$
$$+ C_2H_3O_2Na + 2C_2H_4O_2$$

Non si può sostituire l'anidride acetica col cloruro di acetile poichè con questo non si raggiunge una temperatura sufficientemente elevata. Si decompone con acqua l'anidride acetica che non prese parte alla reazione e la massa solida che resta indisciolta si lava con carbonato sodico diluito e freddo per eliminare la ftalilidrossilamina rimasta eventualmente inalterata, e si cristallizza dall'alcool e dalla benzina.

(1) Cohn, Liebig's Ann. **205**, 295.

Una determinazione di azoto diede i risultati seguenti :

Da gr. 0,3267 di sostanza si svilupparono cmc. 20 di azoto alla temperatura di 17°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 759,6 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_7NO_4$
N	7,12	6,83

L'acetilftalilidrossilamina fonde a 181°, è poco solubile nell'alcool freddo, pochissimo nell'acqua, si scioglie assai meglio in questi solventi a caldo e si separa dal primo in larghe lamine costituite da cristalli raggruppati a foglia di felce, dal secondo in scagliette brillanti. Si scioglie più facilmente nella benzina dalla quale per lenta evaporazione si separa in grossi e limpidi cristalli che furono misurati dal Prof. La Valle. I risultati che gentilmente egli mi comunica sono questi :

Sistema cristallino : monoclino.

Costanti cristallografiche : $\beta = 85°,48'$.

$$a : b : c = 1,97784 . 1 : 1,11035$$

Forme observate : {001}, {100}, {110},{210}, {011}, {010} , {$\bar{1}$01}.
Combinazioni id.

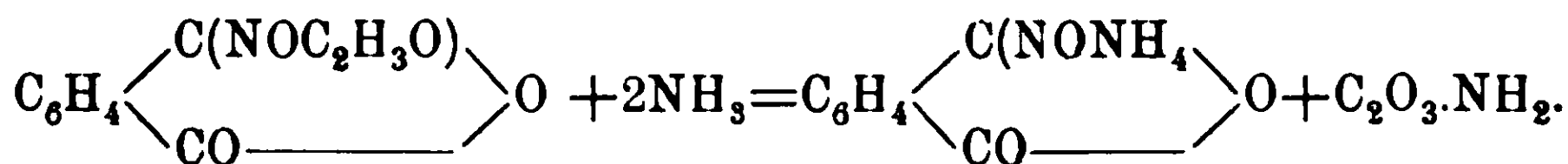
Angoli	Misurati	Limiti	n	Calcolati
001 : 100	85° 48'	—	3	•
100 : 110	63 ,7	63°,00'—63°,11'	6	•
001 : 011	47 ,55	47 ,20 —47 ,36	4	•
100 : 111	67 ,00	—	1	66°,56'
111 : 011	20 ,16	—	1	20 ,15 ,11''
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$11	72 ,5	—	1	71 ,51 ,47
110 : 111	38 ,10	38 , 3 —38 ,16	2	38 ,6
111 : 001	49 ,51	—	1	50 ,00 ,9
001 : $\bar{1}$11	51 ,45	—	1	52 ,18 ,15
100 : 210	44 ,38	—	1	44 ,36 ,13

Su 001 una direzione di estinzione è parallela all' asse delle *y*.

I cristallini sono incolori e trasparenti, per lo più tabulari secondo 001.

L'acetilftalilidrossilamina si decompone per prolungata ebollizione con acqua, tanto è vero che mentre prima non si discioglie nel carbonato sodico diluito e freddo, dopo bollita si discioglie col colore rosso caratteristico dei sali della ftalilidrossilammina; l'acqua la saponifica quindi in acido acetico e ftalilidrossilamina.

La saponificazione avviene immediatamente per opera delle basi in soluzione alcoolica ; se infatti ad una soluzione nell' alcool si aggiunge ammoniaca, il liquido assume immediatamente un color rosso intenso e si precipita in pagliuzze rosse splendenti il sale di ammonio della ftalilidrossilamina

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(NOC_2H_3O)\\CO\text{———}\end{array}\right\rangle O + 2NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(NONH_4\\CO\text{———}\end{array}\right\rangle O + C_2O_3.NH_2.$$

Questo sale solubissimo nell'acqua è cristallino, mentre tutti gli altri descritti da Cohn (loco citato) sono amorfi. All' aria si decompone perdendo poco a poco ammoniaca, rimane una sostanza incolora la quale non è altro che ftalilidrossilamina.

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Maggio 1895

Azione della idrossilamina sull'anidride succinica;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 14 giugno 1895*).

Se ad una molecola di anidride succinica finamente polverizzata si aggiunge una soluzione alcoolica di idrossilamina (preparata decomponendo il cloridrato di idrossilamina colla quantità teorica di etilato sodico) contenente poco più di due molecole della base, avviene una reazione accompagnata da sviluppo di calore e man mano che la anidride si discioglie, si deposita una sostanza densa vischiosa, poco solubile nell' alcool. Svaporando l' alcool a bagno

maria si ottiene la separazione di una ulteriore quantità della medesima sostanza.

Questo liquido lasciato per lungo tempo a se stesso solidifica completamente assumendo struttura cristallina; una parte riscaldata sulla lamina di platino lasciò un piccolo residuo contenente carbonato sodico; all'analisi diede numeri abbastanza vicini a quelli richiesti dal sale di ossiammonio di un acido succinilidrossamico: le sue proprietà fisiche non mi invitarono però a tentarne la purificazione.

Questo sale è insolubile nell'alcool, solubilissimo nell'acqua, riduce energicamente il liquido di Fehling e si colora in violetto intenso per aggiunta di percloruro di ferro. Riscaldato si decompone, ma tra i prodotti di decomposizione non ho potuto constatare che l'anidride succinica, non avviene quindi una reazione analoga a quella che ha luogo pel sale corrispondente dell'acido ftalilidrossamico (1). La sua soluzione acquosa precipita coll'acetato neutro e coll'acetato basico di piombo, ed il precipitato è solubile in un eccesso di quest'ultimo reattivo; se sufficientemente concentrata, precipita pure coll'acetato di rame. Addizionata di ammoniaca e di alcool dà col cloruro di bario, un precipitato amorfo che però sotto l'influenza del calore assume rapidamente struttura cristallina, e diviene difficilmente solubile nell'acqua, mentre prima vi si scioglieva con facilità. La composizione di questo precipitato varia a seconda della quantità relativa delle sostanze parte a reagire; per prepararlo in quantità considerevole è conveniente partire non dal sale di idrossilammonio dell'acido succinidrossamico, ma da quello di sodio.

A questo scopo si opera come sopra, salvo che si aggiunge alla anidride succinica una soluzione di poco più di una molecola di idrossilamina e di una di etilato sodico; accompagnata dagli stessi fenomeni ha luogo la separazione di un sale sodico di consistenza gommosa. Si scaccia a bagno maria la maggior parte dell'alcool, si discioglie il residuo in poca acqua, si rende fortemente alcalino con ammoniaca e si aggiunge una soluzione concentrata di cloruro di bario in quantità tale, che per ogni molecola di anidride succinica adoperata non vi sia più di mezza molecola di cloruro di

(1) Errera, Gazz. chim. ital. XXIV, II, p. 469.

bario. Si incomincia tosto a formare un precipitato cristallino pesante, la cui separazione è agevolata se si riscalda il pallone a bagno maria. Questo sale lavato accuratamente con acqua e con alcool, e disseccato all'aria diede all'analisi i numeri seguenti che conducono alla formula $C_8H_{12}N_2O_8Na$.

Da gr. 1,0240 di sostanza si ebbero gr. 0,5939 di solfato di bario.

Da gr. 0,3514 di sostanza si svilupparono cmc. 20 di azoto alla temperatura di 14^0 ed alla pressione ridotta a zero di 765^{mm}.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{12}N_2O_8Ba$
Ba	34,10	34,16
N	6,78	6,98

Il sale è poco solubile nell'acqua, più a caldo, però che a freddo, si può quindi cristallizzare da questo solvente; al microscopio si presenta in piccoli prismi; dà col cloruro ferrico la reazione violetta, caratteristica dei sali degli anidi monoidrossamici.

Se nella preparazione del sale di bario invece che limitare la quantità di cloruro di bario ad una mezza molecola, se ne aggiunge un eccesso, ovvero se si riscalda con ammoniaca e cloruro di bario una soluzione acquosa del composto già descritto, si precipita un nuovo sale che pure rassomigliando nell'apparenza al precedente è costituito in modo affatto diverso. Contiene quattro molecole di acqua di cristallizzazione che perde a 115^0, e diede all'analisi i numeri seguenti che conducono alla formula $C_4H_5NO_4Ba+4H_2$'.

I. gr. 0,5879 riscaldati a 115^0 sino a peso costante perdettero gr. 0,1223 di acqua e quindi furono trasformati in gr. 0,4044 di solfato di bario.

II. gr. 0,5782 diedero gr. 0,1208 di acqua e gr. 0,3966 di solfato di bario.

E su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_4H_5NO_4Ba + 4H_2O$
	I.	II.	
H_2O	20,97	20,89	21,18
Ba	40,45	40,32	40,29

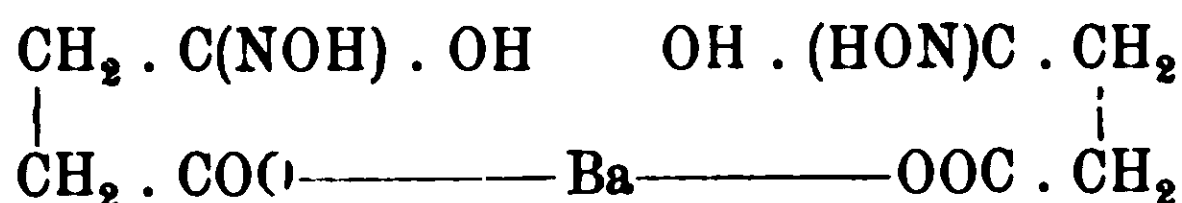
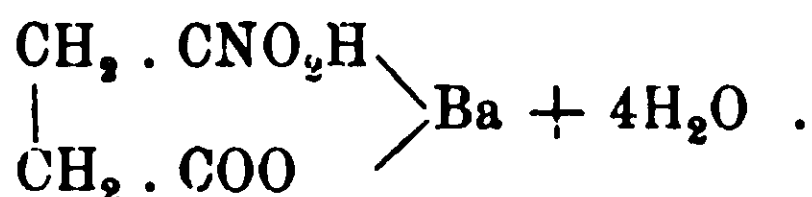
Questo sale si può cristallizzare dall'acqua bollente dalla quale

si separa per raffreddamento in laminette ; a freddo è poco solubile, dà col cloruro ferrico la solita reazione colorata.

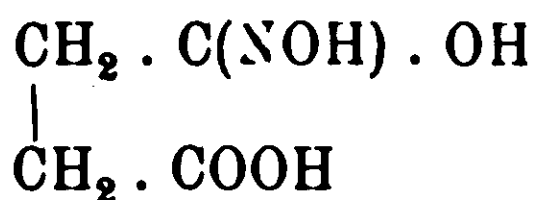
I due composti descritti sono adunque il primo il succinidrossamato acido, il secondo il succinidrossamato neutro di bario rappresentato rispettivamente dalle formule :

$$\begin{array}{lcr} CH_2 . C(NOH) . OH & & OH . (HON)C . CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 . COO & —— Ba —— & OOC . CH_2 \end{array}$$

e

$$\begin{array}{l} CH_2 . CNO_2H \\ | \\ CH_2 . COO \end{array} \Big\rangle Ba + 4H_2O \; .$$

Per mettere in libertà l'acido succinilidrossamico si ricorre all'uno o all'altro dei sali di bario, se ne fa una soluzione acquosa calda, e si aggiunge la quantità d'acido solforico diluito strettamente necessaria a precipitare il bario; è bene adoperarne piuttosto un po' di più, poichè durante la evaporazione, se si ha presenza di acido solforico, l'acido succinilidrossamico si decompone in gran parte. Separato il solfato di bario, si concentra rapidamente il liquido a bagno maria e quando è ridotto a piccolo volume lo si lascia raffreddare; se si formano dei cristalli, questi sono acido succinico e si separano alla pompa dalle acque madri sciroppose, le quali si continuano a riscaldare a bagno maria sino a completa eliminazione dell'acqua. Rimane una massa densa vischiosa, di reazione acida, deliquescente, solubilissima nell'alcool e nell'acqua, che dà intensamente la reazione colorata col percloruro di ferro, e che deve essere l'acido succinilidrossamico.

Non c'è garanzia di ottenere in tal modo l'acido puro, poichè tra l'altro può contenere piccole quantità di acido succinico, però la seguente determinazione di azoto fatta sopra una porzione durante la cui preparazione non s'era notato acido succinico che da un risultato molto vicino a quello richiesto dalla formula :

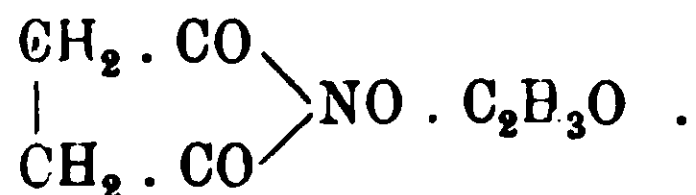
$$\begin{array}{l} CH_2 . C(NOH) . OH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

Infatti : Da gr. 0,3460 dell'acido si svolsero cmc. 30,2 di azoto

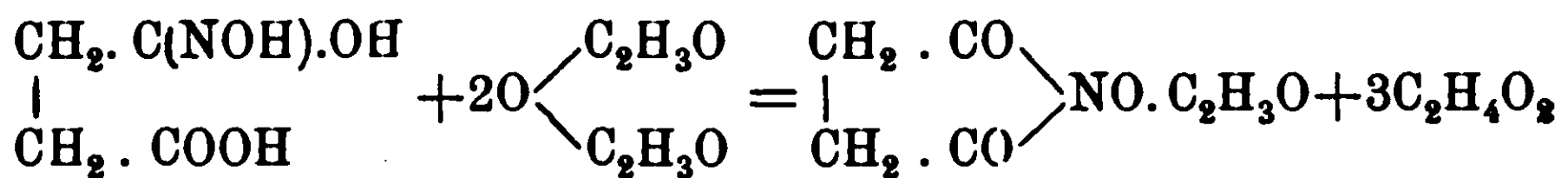
alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 745,5 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C.H_7NO_4$
N	10,17	10,53

Acetilsuccinilidrossilamina

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 . CO \\ \vert \\ CH_2 . CO \end{array}\right\rangle NO . C_2H_3O \;.$$

Quando si riscalda a ricadere l'acido succinilidrossamico con cloruro di acetile in eccesso, avviene una reazione energica accompagnata da abbondante sviluppo di acido cloridrico, l'acido si discioglie mentre si separa una sostanza bianca cristallina. Dopo mezz'ora circa di ebollizione, quando cioè lo sviluppo di acido cloridrico è di molto diminuito, si scaccia a bagno maria nel vuoto la maggior parte del cloruro di acetile in eccesso ed il residuo si tratta con benzina. Si precipita allora una piccola quantità d'una sostanza bianca la quale non è altro che cloruro di ammonio ; il liquido filtrato si concentra e per raffreddamento cristallizza l'acetilsuccinidrossilamina. I cristalli si lavano con benzina fredda nella quale sono poco solubili, le acque madri ulteriormente concentrate lasciano depositare una nuova quantità del prodotto, e si continua così fino a che insieme alla acetilsuccinidrossilamina non si incominci a separare dell'anidride succinica che si riconosce ad occhio, o meglio dal sapore nettamente acido, mentre la acetilsuccinidrossilamina è insipida. Il prodotto ricristallizzato dalla benzina diede all'analisi i risultati seguenti i quali dimostrano come esso si formi secondo la equazione :

$$\begin{array}{l} CH_2. C(NOH).OH \\ \vert \\ CH_2 . COOH \end{array} + 2O\left\langle\begin{array}{l} C_2H_3O \\ \\ C_2H_3O \end{array}\right. = \left.\begin{array}{l} CH_2 . CO \\ \vert \\ CH_2 . CO \end{array}\right\rangle NO . C_2H_3O + 3C_2H_4O_2$$

che cioè la introduzione dell'acetile è preceduta dalla disidratazione dell'acido.

Da gr. 0,2621 di sostanza si ottennero gr. 0,1122 di acqua e gr. 0,4424 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2731 di sostanza si svilupparono cmc. 21,6 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a 0° di 751,8mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_7NO_4$
C	46,03	45,86
H	4,76	4,46
N	9,18	8,92

L' acetilsuccinilidrossilamina fonde a 129-130°, si separa dalla benzina per evaporazione spontanea del solvente in grossi cristalli incolori, splendenti, che il Prof. La Valle ebbe la cortesia di misurare ottenendo i risultati seguenti:

La sostanza geometricamente si presenta dimetrica, ma per le osservazioni ottiche si è dovuta ritenere trimetrica con costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,998256 : 1 : 0,459446$$

Difatti dalle misure goniometriche su più cristalli si ebbe:

$110 : \bar{1}10 = 89°,54'$ * n = 8

$110 : 101 = 72,57$

$1\bar{1}0 : 101 = 72,48$

$1\bar{1}0 : 10\bar{1} = 72,38$

$\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}01 = 72,45$

$\bar{1}10 : \bar{1}01 = 72.49$

$\bar{1}10 : \bar{1}0\bar{1} = 72,47$

media 72,47 *

$101 : 011 = 34,43$

$101 : 0\bar{1}1 = 34,13$

$\bar{1}01 : 0\bar{1}1 = 34,33$

$10\bar{1} : 01\bar{1} = 34,29$

$\bar{1}0\bar{1} : 01\bar{1} = 34\ 23$

$110 : 01\bar{1} = 72°,50'$

$\bar{1}10 : 011 = 72,33$

$\bar{1}10 : 01\bar{1} = 72,46$

$1\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 72,45$

$1\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 72,48$

$\bar{1}\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 72,59$

media 72,47 calc. 72°,50',43''

$101 : \bar{1}01 = 49,25$

$10\bar{1} : \bar{1}0\bar{1} = 49,33$

media 49,29 calc. 49°,25',42''

$011 : 0\bar{1}1 = 50,18$

$01\bar{1} : 0\bar{1}\bar{1} = 49,28$

media 49,53 calc. 49°,21',8''

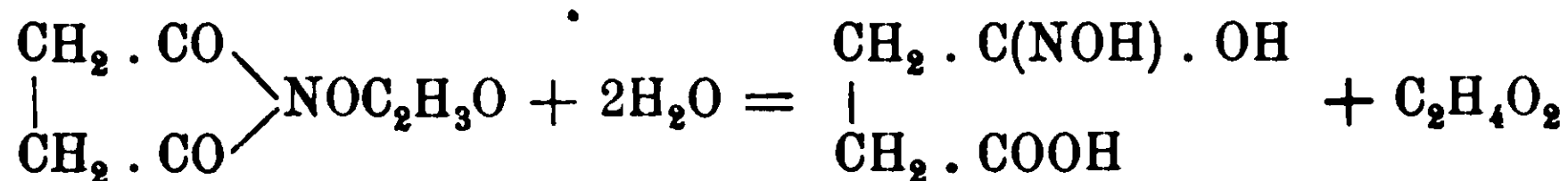
$\bar{1}0\bar{1} : 0\bar{1}\bar{1} =$	34 .20	
media	34 ,27	calc. 34°,21',57''
$011 : 021 =$	17 ,56	
$0\bar{1}1 : 0\bar{2}1 =$	17 ,58	
media	17 ,57	calc. 17°,54',12''

Sulla 001 ottenuta artificialmente le direzioni di estrazione sono secondo le diagonali, ed all'apparecchio di polarizzazione si osserva nettamente la figura di interferenza delle sostanze trimetriche ad angolo degli assi ottici abbastanza grande. L' angolo non tu però misurato per la difficoltà di ottenere delle lamine perfette.

I cristalli misurati si ebbero della grandezza di due a tre millimetri, incolori e trasparenti.

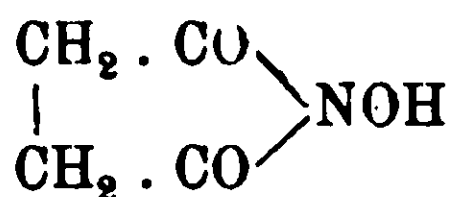
Per lo più sono allungati nel senso dell'asse z e terminati alle estremità da $\{011\}$ e $\{101\}$ con prevalenza di estensione ora d'una forma, ora dell' altra; in qualche cristallo mentre una estremità presentava una di esse molto estesa, l' altra estremità presentava invece estesa l'altra forma.

L'acetilsuccinilidrossilamina si può cristallizzare anche dall'acqua e dall'alcool; da questi liquidi nei quali a freddo è poco solubile, si separa in aghi. A contatto però di questi solventi, rapidamente a caldo, lentamente a freddo, si decompone assorbendo acqua secondo la equazione :

$$\begin{matrix} CH_2\,.\,CO \\ | \\ CH_2\,.\,CO \end{matrix} \!\!>\! NOC_2H_3O + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2\,.\,C(NOH)\,.\,OH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{matrix} + C_2H_4O_2$$

tanto è vero che le soluzioni insipide e neutre alle carte quando sono preparate di fresco assumono col tempo una forte reazione acida, e mentre prima non si colorano affatto col percloruro di ferro, danno poi la reazione violetta.

Allorquando si svapora a bagno maria il liquido acquoso contenente l'acetilsuccinidrossilamina già in parte alterata, si nota durante la evaporazione un odore distinto di acido acetico. Rimane un liquido sciropposo che sotto una campana in presenza d' acido solforico poco a poco cristallizza trasformandosi in succinilidrossilamina.

Succinilidrossilamina

$$\begin{matrix} CH_2 . CO \\ | \\ CH_2 . CO \end{matrix} \Big\rangle NOH$$

L' acido succinilidrossamico lasciato per qualche tempo in un ambiente secco, sopra acido solforico, assume poco a poco struttura cristallina. Le sue soluzioni acquose preparate di fresco presentano ancora la reazione violetta col cloruro ferrico, ma debolmente; la reazione riacquista la intensità primitiva, lentamente se il liquido si lascia per qualche tempo così com'è, rapidamente se vi si aggiunge idrato sodico o potassico; il riscaldamento accelera naturalmente la trasformazione. Benchè non l'abbia analizzata considero però questa sostanza cristallina, come l' anidride dell' acido succinilidrossamico, la succinilidrossilamina, e questo modo di vedere è confermato dalle proprietà dei suoi sali.

Se ai aggiunge ammoniaca alcoolica ad una soluzione nell'alcool di succinilidrossilamina o di acetilsuccinilidrossilamina, si precipita una sostanza bianca cristallina che dopo cristallizzata un paio di volte dall'alcool dà all'analisi i numeri richiesti dalla combinazione di una molecola di ammoniosuccinilidrossilamina con una di succinilidrossilamina. Si ottiene lo stesso prodotto neutralizzando con ammoniaca acquosa l'acido succinilidrossamico, svaporando a bagno maria fino a secco, lasciando il residuo sciropposo in un essiccatore su acido solforico, finchè si sia trasformato in una massa cristallina fibroso-raggiata, e cristallizzando da ultimo dall'alcool.

Le analisi seguenti furono eseguite su porzioni preparate in tutti e tre i modi sopra descritti.

I. gr. 0,2310 di sostanza diedero cmc. 32,6 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 760,2 mm.

II. gr. 0,1993 diedero cmc. 30 di azoto a 19° ed a 760,2 mm.

III. gr. 0,1625 diedero cmc. 23,8 di azoto a 20° ed a 760,2 mm.

IV. gr. 0,2045 diedero cmc. 29,2 di azoto a 20° ed a 760 mm.

V. gr. 0,2736 diedero cmc. 41 di azoto a 20° ed a 763 mm.

VI. gr. 0,1967 diedero cmc. 29,4 di azoto a 22° ed a 760 mm.
gr. 0,2906 diedero gr. 1421 di acqua e gr. 0,4149 di anidride carbonica.

VII. gr. 0,3040 diedero gr. 0,1546 di acqua e gr. 0,4370 di anidride carbonica.

VIII. gr. 0,3163 diedero gr. 0,1552 di acqua e gr. 0,4190 di anidride carbonica.

È su cento parti :

	trovato								calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	$C_8H_{13}N_3O_6$
C	—	—	—	—	—	38,94	39,20	38,71	38,87
H	—	—	—	—	—	5,43	5,66	5,45	5,26
N	15,36	17,44	16,90	16,48	17,38	17,10	—	—	17,00

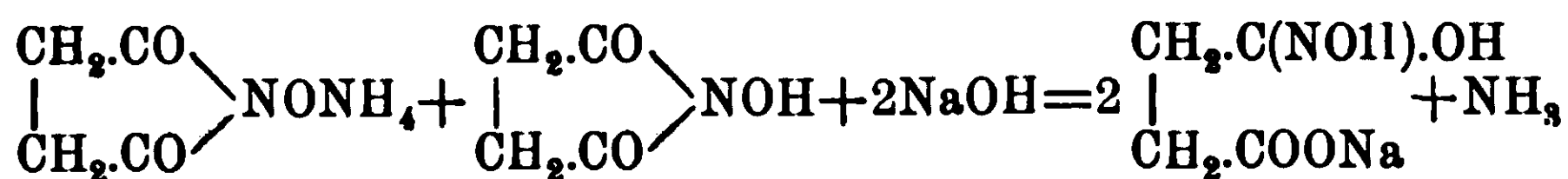
Questo sale fonde verso 175° decomponendosi, però già vicino a 140° si incominciano a notare delle goccioline sulle parete del tubicino, è molto solubile nell'acqua, poco nell' alcool freddo e da una soluzione fatta a caldo in questo solvente si separa talora in aghi, talora in cristalli abbastanza grossi.

Il Prof. La Valle che ebbe la cortesia di esaminarli mi riferisce che essi appartengono al sistema monoclino e presentano le forme $\{110\}$, $\{001\}$. Le misure goniometriche imperfette diedero

$$(110):(\bar{1}10) = 73^0,38'$$
$$(110):(001) = 68^0,36'$$

valori che per la loro poca esattezza ed insufficienza non permettono di calcolare le costanti cristallografiche.

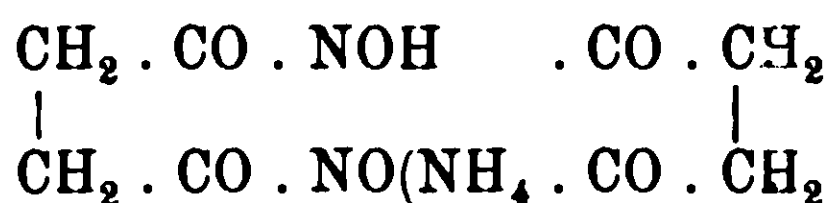
La soluzione acquosa del sale dà con cloruro ferrico un coloramento bruno-rossastro, che passa al violetto per aggiunta d'una goccia di acido cloridrico, ma che è assai più debole di quello che si ottiene coi sali dell'acido succinilidrossamico. Se la soluzione si fa bollire invece per pochi istanti con una goccia di idrato sodico si sviluppa ammoniaca e, dopo acidificazione con acido cloridrico, si ha col cloruro ferrico il solito colore violetto intensissimo. Avviene adunque la reazione :

$$\begin{array}{l}CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO\end{array}\!\!\!>NONH_4 + \begin{array}{l}CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO\end{array}\!\!\!>NOH + 2NaOH = 2\begin{array}{l}CH_2.C(NOH).OH \\ | \\ CH_2.COONa\end{array} + NH_3$$

Una soluzione alcoolica satura a caldo, fatta bollire a lungo perde ammoniaca e per raffreddamento non lascia più depositare nulla; il liquido dà intensamente la reazione violetta e, scacciato

l'alcool a bagno maria, rimane un residuo gommoso. La medesima decomposizione avviene pure tenendo per qualche tempo il sale secco alla temperatura di 100°. Anche a temperatura ordinaria le soluzioni alcooliche si decompongono parzialmente; come residuo della evaporazione del solvente si forma un liquido oleoso che cristallizza in parte a contatto di un frammento del sale.

Da quanto fu esposto risulta che la succinilidrossilamina ed il suo sale di ammonio in presenza di acqua, e meglio delle basi, tanto a caldo che a freddo tendono ad assorbire acqua per trasformarsi rispettivamente nell'acido succinilidrossamico e nei suoi sali. Viceversa l'acido in un ambiente secco si trasforma nell'anidride corrispondente, la succinilidrossilamina.

Per ciò che riguarda la composizione del sale acido di ammonio sopradescritto essa corrisponde a quella dei sali di ammonio, sodio e potassio dell'acido benzidrossamico (1), cinnamilidrossamico (2) etc. etc. Gli si potrebbe assegnare la formula di struttura:

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CO \,.\, NOH \quad .\, CO \,.\, CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, NO(NH_4 \,.\, CO \,.\, CH_2 \end{array}$$

formula del tutto ipotetica, tanto più che non si potrebbe spiegare nello stesso modo la costituzione, per esempio, dei sali acidi dell'acido benzidrossamico.

I tentativi fatti per preparare il sale ammonico neutro della succinilidrossilamina dimostrano che il sale esiste, ma che non lo si può isolare per la facilità colla quale si decompone. Infatti se ad una soluzione alcoolica di acetilsuccinilidrossilamina si aggiunge una piccola quantità di ammoniaca, tutto il liquido si rapprende in una massa di cristallini aghiformi del sale acido; se si aggiunge un eccesso del reattivo gli aghi si trasformano in una polvere cristallina pesante che si deposita al fondo del recipiente. Questa sostanza lavata con alcool alla pompa e lasciata all'aria va perdendo ammoniaca, e infatti una analisi eseguita dopo ventiquattro ore, quando il sale era secco, ma mandava ancora distintamente odore di ammoniaca, diede una quantità di azoto intermedia tra quella richiesta

(1) Losseo, Liebig's Ann. 281, 172; 161, 353.
(2) Rostoki, Liebig's 178, 214.

dal sale acido e quella richiesta del neutro. Se questo miscuglio si cristallizza però dall'alcool si fornisce per ottenere il solito sale acido.

In appendice a queste ricerche esperimentai l'azione della idrossilamina sul cloruro di succinile. Operando in condizioni diverse, in presenza di acqua o di alcool, di un eccesso, o della quantità calcolata di sodio, ottenni sempre, dopo trattamento con ammoniaca e cloruro di bario, i sali di bario descritti in principio della presente nota. Non osservai mai la formazione di composti colorati, come avviene nel caso del cloruro di ftalile.

Avrei desiderato anche fare delle esperienze analoghe sull'etere euccinico, ma me ne astenni per non entrare nel campo dei lavori di Hautsch (1).

Dal confronto dei risultati ottenuti nel presente lavoro con quelli esposti nelle mie note precedenti (2) ed in quella di Cohn (loco citato) emerge che una certa analogia esiste tra i composti della idrossilamina colla anidride ftalica, canforica e succinica. In tutti e tre i casi gli acidi idrossamici in istato solido non esistono affatto (acidi ftalilidrossamico e canforilidrossamico) o esistono solo transitoriamente (acido succinilidrossamico), poichè perdono acqua per trasformarsi in anidridi (ossiimidi); in soluzione invece esistono o permanentemente, o solo per un tempo limitato come nel caso dell'acido ftalilidrossamico. Insomma la tendenza a perdere acqua v'ha sempre, ma non si manifesta in tutti i casi colla medesima intensità. Anche dei sali corrispondenti alcuni esistono, altri perdono acqua per trasformarsi nei sali delle ossiimidi.

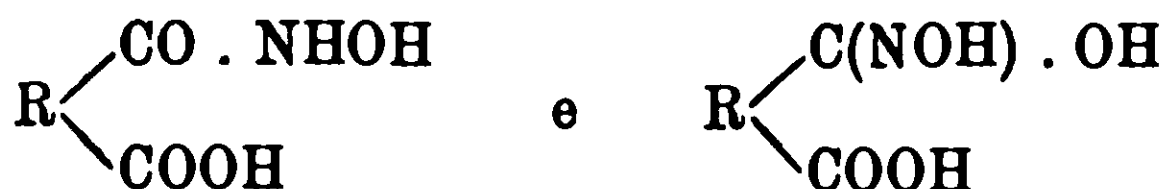
Però, accanto a queste analogie, vi sono differenze rilevanti, e tra esse la più notevole è che mentre i sali della ftalilidrossilamina sono tutti vivamente colorati, quelli della canforil e della succinilidrossilamina non lo sono, fatto questo che trova la sua spiegazione più semplice nell'ammettere per la ftalilidrossilamina (che si può direttamente preparare dal cloruro di ftalile, dai più ritenuto dissimmetrico) la formula dissimmetrica $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(NOH) \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$,

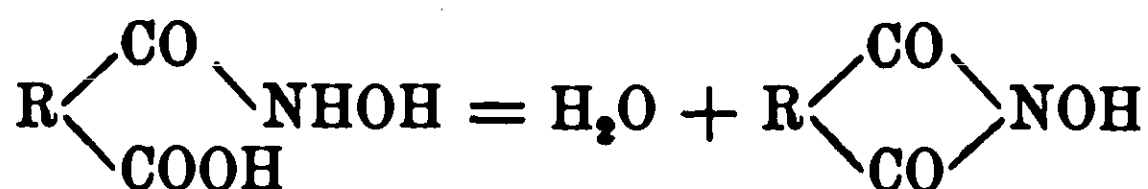
(1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 799.

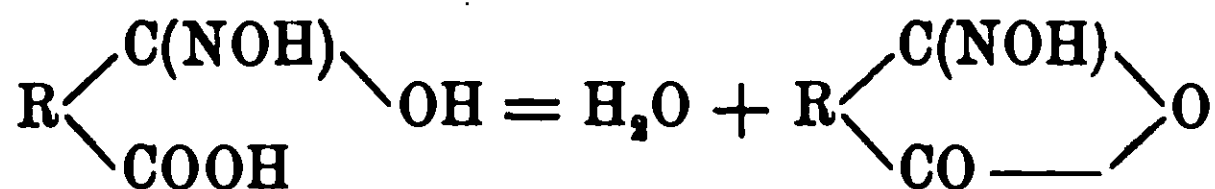
(2) Gazz. chim. ital. XXIV, II, 336, 469; XXV, II, 21.

per le altre due dissimmetrica $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NOH$ e $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NOH$ (1)

Per qual ragione nella disidratazione degli acidi monoidrossamici risulti in un caso la ossimide dissimmetrica, negli altri la simmetrica è difficile spiegare. Tra le due forme che si possono attribuire agli acidi idrossamici

$$R\langle{}^{CO\,.\,NHOH}_{COOH} \quad e \quad R\langle{}^{C(NOH)\,.\,OH}_{COOH}$$

la prima renderebbe più semplicemente ragione del formarsi d'una ossiimide simmetrica

$$R\langle{}^{CO}_{COOH}\rangle NHOH = H_2O + R\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NOH$$

seconda del formarsi di una ossiimide dissimmetrica

$$R\langle{}^{C(NOH)}_{COOH}\rangle OH = H_2O + R\langle{}^{C(NOH)}_{CO\,-\!-}\rangle O$$

però nulla ci autorizza a ritenere alcuni acidi monoidrossamici costituiti diversamente dagli altri, anzi secondo il modo di vedere più generalmente adottato, avrebbero tutti la formula R.C(NOH).OH (2).

Non una spiegazione, ma una analogia si trova forse nel fatto che nell'anidride ftalica, molto più facilmente che nella succinica e nella canforica, viene sostituito un atomo di ossigeno dei gruppi CO. Tanto è vero che nè coll'anidride canforica, nè colla succinica si poterono ottenere prodotti di condensazione analoghi alla fenolftaleina e mentre la fluoresceina si forma per semplice fusione insieme dei due componenti, la succinilfluoresceina, sulla cui for-

(1) Per la stessa ragione ritengo che la naftalossima $C_{10}H_6(CO)_2NOH$ recentemente preparata da Janbert (Ber. d. d. chem. Ges. XXVIII, 360) la quale dà sali vivamente colorati, possegga non la formula simmetrica scritta sopra che le dà l'autore, ma la dissimmetrica. Le proprietà della naftalossima costituiscono una nuova prova della analogia esistente tra l'acido ftalico ed il naftalico.

(2) Lossen, Liebig's Ann. 252, 170.

mula gli autori sono discordi, si produce solo in presenza di sostanze disidratanti ([1]) e la esistenza della canforilfluoresceina è dubbia ([2]).

Da questo punto di vista sarà interessante lo studio che mi propongo di fare della azione della idrossilammina sull' anidride maleica la quale dà molto facilmente la corrispondente fluorosceina ([3]).

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Maggio 1895.

Osservazioni sopra l' argo;

di R. NASINI ([4]).

(*Giunta il 4 giugno 1895*).

Le osservazioni che vengono suggerite dalle ricerche del Prof. Ramsay e di Lord Rayleigh ([5]) sono principalmente di due ordini: 1° quale certezza abbiamo sul vero peso atomico dell'argo; 2° quali sono le conseguenze che derivano, nelle diverse ipotesi che si possono fare, riguardo alla grande generalizzazione del Mendelejeff? Rispetto alla prima questione ecco che cosa si può dire. La teoria cinetica dei gas e la termodinamica portano alla conseguenza che deve esistere la relazione $\frac{K}{H} = \frac{3(Cp - Cv)}{Cv}$ dove K è l'energia del movimento di traslazione delle molecole di un gas e H la loro energia cinetica totale, Cp il calorico specifico a pressione costante e Cv quello a volume costante. Ora ci potrà essere un caso per cui $K = H$ e questo si verificherà quando tutta l'energia cinetica è spesa nel movimento di traslazione delle molecole. Come ciò potrà accadere? In modo assoluto soltanto quando le singole mo-

([1]) Nencki e Sieber, Journ. f. prak. Chem. **23**, 153; Ber, d. d. chem. Ges. Ref. XIV, 678. Damm e Schreiner, Ber. d. d. chem. Ges. XV, 555.

([2]) Collie, Journ. chem. soc. 1893, **1**, 961; Ber. d. d. chem. Ges. Ref. XXVI, 802.

([3]) Longe e Burckhardt, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 1598. Burckhard, id. XVIII 2864.

([4]) Estratto di una Memoria presentata all'Istituto veneto di Scienze, Lettere ed Arti nel Marzo 1895.

([5]) Vedi Gazzetta chimica italiana. Anno XXV, vol. I, pag. 274. Anno 1895,

lecole non abbiano nessun movimento di rotazione e quando non ci sia da tener conto di nessun movimento interatomico: perchè ciò potesse verificarsi bisognerebbe che le molecole fossero monoatomiche e di forma sferica, come quella che meglio rende possibile la mancanza di movimenti di rotazione; ma, secondo il modo di vedere di Lord Kelvin, non basta nemmeno la condizione che le ultime particelle sieno atomi sferici, bisogna addirittura supporre che sieno dei punti ideali. Quanto più le molecole si avvicineranno a queste condizioni e tanto più K sarà vicino ad H e tanto più $\frac{Cp}{Cv}$ si avvicinerà al valore 1,667, giacchè per K=H abbiamo

$$\frac{Cp}{Cv} = k = \frac{5}{3} = 1,667 \ .$$

Ora il Kundt e il Warburg dimostrarono che il vapore del mercurio, a cui già per ragioni di ordine chimico e fisico si era attribuita una molecola monoatomica, dava per il rapporto k il numero 1,67: in questo modo veniva a confermarsi per via tanto diversa essere veramente monoatomica la molecola del mercurio, giacchè non possedendo altro movimento che quello di traslazione bisognava ammetterla sferica e per questo stesso non composta. Per l'argo si trova il rapporto 1,625: quindi la stessa conclusione sembra imporsi e legittimamente.

Or qui in primo luogo è a notarsi la diversità del caso: pel mercurio la monoatomicità si era ammessa basandosi sopra leggi fondamentali della chimica; la determinazione del rapporto k fu una conferma, e certo splendida, di quelle deduzioni. Per l'argo invece unica ragione per ammettere questa monoatomicità è il valore del rapporto k.

Si può domandare: è proprio necessario e per quali ragioni che la molecola sia monoatomica perchè k sia uguale a 1,667? La risposta rigorosamente parlando è già stata data: bisogna che le ultime particelle sieno dei punti. Ma perchè k sia di poco differente da 1,667 quali sono le condizioni necessarie? Evidentemente bisogna che, se altri movimenti ci sono, essi sieno una frazione trascurabile rispetto a quello di traslazione delle molecole: ora di due altri movimenti abbiamo principalmente a tener conto, movimenti di rotazione e movimenti interatomici. I movimenti di ro-

razione saranno ridotti al minimo se la molecola è sferica, ma, se noi concepiamo sferico l'atomo, per avere sferica la molecola bisognerà bene che consti di un atomo solo e allora non ci sarà più nemmeno da parlare di movimenti interatomici: niun dubbio quindi che la monoatomicità della molecola, sia la condizione più favorevole perchè k assuma un valore vicino a 1,667. Cercando ora in quali altri modi che non sieno la monoatomicità della molecola si possa concepire che ogni movimento sia trascurabile rispetto a quello di traslazione delle molecole, noi possiamo immaginarne due: o gli atomi sono sferici od anche di altra forma e in tal caso, se le molecole, pure non avendo forma sferica, sono piccolissime, allora, poichè nei movimenti di rotazione figura il quadrato delle loro dimensioni, la forza viva dovuta alla rotazione è una frazione trascurabile dell'energia molecolare, supposto che la velocità angolare sia dello stesso ordine di quella di traslazione; oppure le molecole sono sferiche, risultando da aggregati di atomi non sferici, aventi per es. la forma di una mezza sfera o di uno spicchio a seconda del numero che ne è contenuto nella molecola: bene inteso che tanto nell'una che nell'altra ipotesi bisognerebbe ammettere, o che non ci fossero movimenti interatomici, o che, essendovi, la loro entità fosse trascurabile rispetto al movimento di traslazione delle molecole. A questo modo di vedere sembrerebbe opporsi il fatto esperimentale che per tutti i gas aventi molecole bi- o poliatomiche il rapporto k è stato trovato minore di 1,67: ciò potrebbe dipendere dal non essere le molecole sferiche, ma potrebbe dipendere anche dalla esistenza di movimenti interatomici; certo è che ad esempio non tutte le molecole biatomiche presentano lo stesso valore per k, come presumibilmente dovrebbe accadere se questo variasse solo in funzione della forma della molecola e dei conseguenti movimenti di rotazione: così i valori di k sono assai più piccoli pel cloro [1], bromo e jodio che non per l'ossigeno, l'azoto e l'idrogeno. Anzi è a dirsi come tutti i tentativi fatti per trovare una formola che lasciasse prevedere a priori i valori di k per le molecole poliatomiche non hanno condotto sin qui a resultati completamente soddisfacenti: ricorderò

[1] T. Martini, Atti del R. Istituto Veneto ecc. Serie 6°, t. VII, pag. 491. Anno 1880 e 1881.

soltanto i lavori di Naumann, Boltzmann, Roiti, Violi e quello recentissimo del Petrini ([1]). Ciò posto potremmo anche supporre che l'allontanarsi il valore *k* dal numero 1,67 pei gas a molecole poliatomiche non dipendesse, o almeno non dipendesse sempre e totalmente, dalla non sfericità delle ultime particelle, ma invece dalla esistenza di movimenti interatomici. Per l'argo potrebbe benissimo darsi che questi movimenti interatomici fossero di un ordine trascurabile, la qual cosa sarebbe tutt'altro che improbabile considerando la sua inattività chimica, non comparabile a quella di nessun altro elemento. In conclusione io sono d'avviso che non si farebbe uno strappo troppo forte alla teoria cinetica del gas se si supponesse che, le molecole di un gas essendo piccolissime, la energia dei movimenti di rotazione potesse essere una frazione trascurabile di quella dei movimenti di traslazione e che per conseguenza, ove non ci sieno movimenti interatomici, oppure sieno trascurabili, anche per un gas poliatomico, si possa avere per il rapporto *k* un numero assai vicino a 1,67. E ritornando al punto da cui siamo partiti, cioè alla questione del vapore del mercurio, a me sembra che, dato che un gas sia monoatomico, la teoria cinetica dei gas ci fa prevedere che con tutta probabilità il rapporto *k* si avvicinerà per esso al numero 1,67, ma che nel tempo stesso la conclusione reciproca, cioè quella di stabilire la monoatomicità del gas solo in base al valore di *k*, sia assai poco sicura visto la molteplicità delle ipotesi che si è costretti a fare ad ogni passo nella teoria medesima ([2]). La determinazione del calorico specifico, che è già stata intrapresa, ci fornirà presto nuovi argomenti di discussione.

Se l'argo non avesse la molecola monoatomica sarebbe possibile, come si pensò in principio, che non fosse altro che un polimero dell'azoto? Questa domanda non è fuori di posto, giacchè leggo nella Chemiker Zeitung del 16 marzo, in un resoconto della seduta

([1]) H. Petrini, " Spezifische Wärme der Gase ". Zeitschrift für physikalische Chemie, voi. XVI, pag. 97. Anno 1895 (febbraio).

([2]) Il Berthelot ha anche objettato (Comptes reudus, fascicolo del 4 febbraio 1895) che tanto la determinazione del peso molecolare, quanto le deduzioni tratte dal valore di *k* non sono sicure se il gas non segue le leggi di Boyle e di Gay-Lussac. Ora il prof. Ramsay in una sua lettera, giuntami mentre questo lavoro era in corso di stampa, mi comunicò gentilmente che tra -90^0 e $+250^0$ il rapporto $\frac{pv}{T}$ rimane costante per l'argo.

del 14 febbraio, della società chimica fisica russa, che il signor A. J. Gorbow, riferendo sopra l'argo, disse che, secondo le vedute del Mendelejeff, esso è altro che azoto condensato; e della stessa opinione sembrano essere il prof. Brauner [1] e il signor J. L. Phipson [2]. E notisi che questi lavori sono comparsi dopo la pubblicazione della Memoria di Lord Rayleigh e del prof. Ramsay. Certo, ammessa anche la poliatomicità dell'argo, questa ipotesi non è molto probabile; l'esistenza dei due spettri non escluderebbe in modo assoluto che si potesse trattare di un polimero dell'azoto, visto che altri elenti hanno più spettri, come l'ossigeno che ne ha quattro; ma nondimeno non è certo un argomento in favore; aggiungasi poi che la determinazione del peso specifico porta a numeri piuttosto inferiori che superiori a 20, mentre la formula N_3 condurrebbe alla densità 21 : un errore di 1 sopra questa determinazione è quasi inammissibile [3]. Il fatto poi che il gas sottoposto all'azione prolungata del calore, della scintilla elettrica, del tempo non cambia di natura e che non dà luogo a nessuna combinazione cogli altri elementi, nemmeno con quelli pei quali l'azoto ha maggiore affinità, sono tutti argomenti che nello stato attuale delle nostre conoscenze rendono estremamente inverosimile l'ipotesi che si tratti di un polimero dell'azoto.

Passiamo ora a discutere la posizione dell'argo rispetto alla classificazione del Mendelejeff.

Dato che l'argo abbia il peso atomico 40 o vicino a 40 a me sembra che non ci sia più da parlare della classificazione del Mendelejeff, giacchè non solo non ci sarebbe per l'argo nessun posto possibile, ma il principio fondamentale che le proprietà dei corpi semplici sono una funzione periodica del peso atomico resterebbe del tutto infirmato. Noi avremmo, per dir così, nell'argo un isomero, un corpo allotropico del calcio, ma con proprietà completamente differenti : non ci sarebbe altro che supporre che per ognuno degli elementi ora noti potessero esistere simili casi di allotropismo, che si avesse una nuova serie completa di elementi

(1) Chem. News, 71, pag. 79. Riportato nel Chemisches Central Blatt. del 27 marzo 1895.

(2) Ibidem, 71, pag. 91. Riportato come sopra.

(3) Da una comunicazione privata del prof. Ramsay apprendo che una determinazione esatta della densità gli ha dato il numero 19,94. Il dubbio non sembrerebbe più permesso.

parallela a quella che noi conosciamo. Per ora questa ipotesi non sembra necessaria e piuttosto sarebbe a ritenersi che si dovesse modificare profondamente il concetto del Mendelejeff, giacchè, la eccezione sarebbe di natura tale da escludere qualunque mezzo termine; del rimanente se in realtà il tellurio ha un peso atomico maggiore di 127, cioè maggiore di quello del jodio, la profonda generalizzazione del chimico russo subirebbe per ciò solo delle radicali trasformazioni, ma la dimostrazione rigorosa che nel tellurio non ci sono altri elementi mescolati è estremamente difficile, cosicchè l'esistenza si può bene affermare che nello stato attuale della scienza di un elemento col peso atomico 40 e colle proprietà che ha l'argo sarebbe l'unica objezione contro il sistema periodico, ma eccezione di tale gravità da rovesciarlo completamente.

Se il peso atomico dell'argo fosse 20, ossia se la sua molecola fosse biatomica, si era già pensato da molti che il posto per il nuovo elemento nella classificazione del Mendelejeff era segnato, cioè si disponeva dopo il fluoro nel gruppo 8°. A questo proposito debbo svolgere alcune considerazioni che serviranno poi anche a discutere l'altra ipotesi dei due elementi, uno col peso atomico di 37, l'altro col peso atomico di 82.

Nel concetto del Mendelejeff i piccoli periodi e i grandi periodi sono fra di loro perfettamente paragonabili in quanto cominciano tutti con un metallo alcalino e si chiudono con un alogeno: dopo l'alogeno non vi è più posto per altri elementi ed un nuovo periodo si apre col metallo alcalino: il gruppo 8° non viene già dopo l'alogeno, ma è soltanto un gruppo di transizione nei grandi periodi e serve a riunire i termini estremi delle serie pari con quelli delle serie impari dei grandi periodi stessi; parlare quindi di un gruppo 8° dopo il cloro, bromo e jodio è del tutto inconciliabile colle vedute del Mendelejeff e colla sua classificazione: basta disporre verticalmente i periodi invece che orizzontalmente per persuadersi a colpo d'occhio di ciò che ho affermato. E sebbene Lord Rayleigh e il prof. Ramsay, il Lecoq di Boisbaudran [1] e altri eminenti scienziati sieno di parere opposto, a me sembra che il dubbio non sia possibile. Si potrà ammettere un gruppo 8° dopo

[1] Lecoq de Boisbaudran, " Remarques sur les poids atomiques ". Comptes Rendus etc. Seduta del 18 febbraio 1895.

il fluoro? qui la questione è un poco più complicata e, anche tra coloro che più rigorosamente si attengono al sistema del Mendelejeff, alcuni sono di opinione affermativa e trovano troppo brusco il passaggio tra il fluoro e il sodio. Il prof. Piccini nella sua lodatissima Memoria, *Sul limite delle combinazioni e sul sistema periodico degli elementi:* così si esprimeva nel 1885 [1]. *I quattordici elementi dal litio al cloro non formano un periodo intero, perchè manca il gruppo VIII: questa mancanza del gruppo VIII rende brusco il passaggio da Fl a Na, mentre è graduale quello da Mn a Cu e anche, sebbene non perfettamente, per la mancanza dell'elemento 100, da Mo a Ag.* Ora il prof. Piccini, come ebbe a comunicarmi per iscritto, è di opinione differente e crede che in realtà debba ritenersi che il fluoro chiuda il 1° piccolo periodo, ma il fatto stesso di aver dubitato della cosa è molto significativo. E veramente se noi consideriamo che il fluoro, sebbene offra molta analogia cogli alogeni, se ne distacca poi notevolmente, non fosse altro per la natura così poco acida della sua combinazione idrogenata, mi sembra che l'esistenza di un vero e proprio gruppo 8° dopo il fluoro non sia da escludersi in modo assoluto tanto più che le proprietà dell'argo non sarebbero tali da non presentare una lontana analogia, tenuto conto che è un gas, con quelle degli elementi già conosciuti del gruppo 8°. Concludendo, se l'argo avesse il peso atomico 20, si potrebbe trovargli il posto, con un po' di buona volontà, nell'attuale classificazione del Mendelejeff e porlo nel gruppo 8°.

Se poi ciò che si chiama argo constasse di due elementi, uno, come hanno supposto Lord Rayleigh e il prof. Ramsay, col peso atomico 37 e l'altro col peso atomico 82, allora per ciò che ho già detto non si può veramente parlare più del gruppo 8° nel senso che si intende attualmente, perchè dopo gli alogeni non c'è più posto. Sarebbe da ammettersi piuttosto l'esistenza di un nuovo elemento dopo ciascun alogeno e così sarebbe a prevedersi, ammessi i piccoli periodi, anche un elemento col peso atomico 20 e un altro col peso atomico intermedio tra quello del cesio: questi elementi costituirebbero sì un gruppo 8° dopo quello degli alogeni e chiuderebbero in vece di questi i periodi, ma l'attuale gruppo 8°

[1] A. Piccini, "Sul limite" ecc., pag. 31.

diventerebbe un gruppo 9° e resterebbe quale è adesso: in tal modo il principio della classificazione del Mendelejeff non subirebbe nessuna profonda modificazione ed anzi, se vuolsi, questi nuovi elementi inattivi costituirebbero un passaggio assai razionale tra elementi, quali gli alogeni e i metalli alcalini, che sono dotati di proprietà così antagoniste.

Ad una domanda che sorge spontanea noi abbiamo implicitamente già risposto. La classificazione del Mendelejeff nella sua forma attuale poteva far prevedere l'argo? Certo no se esso ha il peso atomico 40, o se si tratta dei due elementi col peso atomico 37 e 82: forse sì, secondo alcuni, se il suo peso atomico fosse 20 ed in tal caso potevano anche sino ad un certo punto predirsi le sue proprietà. Del rimanente la classificazione stessa, ove si neghi la possibilità di un gruppo 8° dopo il fluoro, non fa prevedere altri elementi gassosi che quelli che potrebbero essere compresi tra l'idrogeno e il litio e che dovrebbero essere dotati di proprietà stranissime, e forse qualcuno con peso atomico più piccolo di quello dell'idrogeno, l'elio ad esempio, almeno secondo alcuni illustratori del sistema, quali l'Emerson-Reynolds. Ma, se invece che il sistema del Mendelejeff noi considerassimo alcuni rappresentazioni grafiche analoghe, allora la possibilità di nuovi elementi apparirebbe manifesta: forse la curva stessa di Lothar Meyer potrebbe farne prevedere dei nuovi tra l'alogeno e il metallo alcalino: certamente poi li fa prevedere la disposizione secondo una corda verticale che oscilla, immaginata dall'Emerson Reynolds [1]: per diversi punti nodali (i punti di incontro della verticale colla curva nella figura) si possono predire nuovi elementi che corrisponderebbero presso a poco ai pesi atomici 20, (35,5-39), (127-133). E l'Emerson-Reynolds dice esplicitamente che—*tre dei dieci punti nodali, simboli degli elementi che costituiscono l'8° gruppo del sistema del Mendelejeff, sono ancora da trovarsi*— veramente a me sembra che sarebbe anche da trovarsi l'elemento 20 che ocucperebbe una posizione analoga a quella dei veri elementi del gruppo 8°. Non sono però di opinione che, se alcune curve o altre rappresentazioni grafiche sieno tali da far prevedere l'esistenza di elementi che il sistema del Mendelejeff non suppone, sieno per ciò

[1] Chemical News del 2 luglio 1886.

solo da preferirsi a questo, merito principalissimo del quale è appunto di avere messo in rilievo, con tanta profondità di vedute, le analogie chimiche tra i diversi elementi e di aver basato sopra queste la previsione di quelli che restano a scoprirsi. È naturale, appunto per la sua indeterminatezza, che una disposizione a curva continua farà prevedere molti elementi e tanti più quanto meno essa si occuperà delle loro proprietà e di quelle delle loro combinazioni; per ogni spazio vuoto ci sarà possibilità di nuovi corpi: ma è certo pure che simili disposizioni grafiche non avrebbero fatto fare alla chimica inorganica i progressi che le ha fatto fare quella genialissima del Mendelejeff. A proposito di previsioni il Lecoq di Boisbaudran afferma che una sua classificazione gli aveva fatto prevedere *l'esistenza di una nuova famiglia, i cui termini sarebbero di natura metalloidica e comprenderebbero degli elementi aventi per peso atomico 20,0945; 36,40 ± 0,08; 84,01 ± 0,20; 132,71 ± 0,15, se si prende arbitrariamente 0 = 16.* Egli dice inoltre che *la valenza della nuova famiglia sarebbe teoricamente pari (ottovalente), ma gli elementi che la compongono sembrano dovere essere privi della facoltà di combinarsi cogli altri elementi. I corpi 20,0945 e 36,40 debbono essere relativamente abbondanti in natura, ma il corpo 84,01 e soprattutto il corpo 132,71 debbono essere rari. L'elemento 36,40 deve essere più volatile dello zolfo e l'elemento 20,0945 più volatile dell'ossigeno. Infine gli elementi 84,01 e 132,71 debbono essere più volatili del selenio e del tellurio.* Ciò è, senza dubbio, molto interessante, ma non è possibile di dir niente in proposito visto che il Lecoq di Boisbaudran non ha ancora rivelato quali sono i principii della sua classificazione [1].

Certo se altri fatti non ci illuminano noi ci troviamo nell'alternativa o di rifiutare fede alle deduzioni più generalmente accettate della teoria cinetica dei gas o di abbattere la grande generalizzazione del Mendelejeff. È vero, come dice il prof. Rücker [2], che quest'ultima non è infine che una legge empirica, che non è basata attualmente sopra nessuna teoria dinamica e che non è al livello di una di quelle grandi generalizzazioni meccaniche che non si possono distruggere senza distruggere immediatamente l'insieme

[1] Lecoq de Boisbaudran. Loco citato.

[2] Chemical News del 1° febbraio 1895, pag. 52.

delle nostre nozioni fondamentali sulla scienza. Ma è altresì vero che la deduzione della monoatomicità della molecola dell'argo riposa sopra due ipotesi almeno, e che facendo solo un'altra ipotesi, potremmo benissimo supporne la poliatomicità; mentre il sistema del Mendelejeff che rappresenta qualche cosa di sperimentale, che è appoggiato da tutto ciò che sin qui sappiamo sugli elementi, soltanto dal fatto che l'argo avesse il peso atomico di 40 verrebbe completamente debolito. Nel dubbio io non esito, sino a che altri fatti principalmente di ordine chimico non ci avranno detto qualche cosa di positivo, a ritenere che 40 non può essere il peso atomico del nuovo elemento. Unico modo per conciliare la teoria cinetica colla classificazione periodica è l'ammettere che gli elementi nuovi sieno due e non mi sembra, malgrado ciò che dice il prof. Ramsay, che ciò venga completamente escluso dalle esperienze dell' Olszewski [1].

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1885.

Sul dipropionato di dietilacetilenglicole ed osservazioni sui suoi omologhi superiori;

nota di F. ANDERLINI.

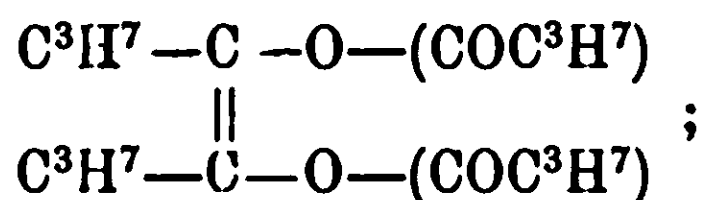
(*Giunta il 4 giugno 1895*).

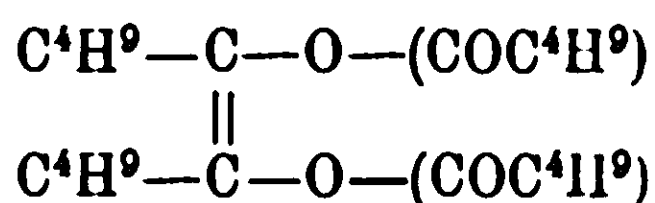
Fino al 1891 figuravano fra i dichetoni rappresentati dalla formola schematica RCO—COR′ (R = R′) il dibutirrile e il divalerile quali omologhi del diacetile. Il primo venne preparato da Freund [2],

[1] Ecco che cosa dice l'Olszewski: — *Determinando le pressioni di vapore dell'argo ho osservato delle leggere differenze di pressione secondo che alla stessa temperatura si produceva più o meno liquido. Ciò dimostra che il campione di argo conteneva una quantità apprezzabile di un altro gas più difficile a liquefarsi: si tratta senza dubbio della piccola traccia di azoto di cui è stato parlato sopra.* — È dunque evidente che alla liquefazione l'argo presentò dolle anomalie. Soltanto sarebbe da objettarsi che nel miscuglio doveva trovarsi nella più piccola quantità l'elemento a peso atomico più alto, il quale presumibilmente avrebbe dovuto liquefarsi con maggiore facilità. Del resto non mancano esempi di miscugli che bollono e fondono come se fossero specie chimiche.

[2] Ann. d. Chem. **118**. 35.

il secondo da Brühl [1] e li rappresentarono con le rispettive formolo $C^3H^7CO—COC^3H^7$ e $C^4H^9CO—COC^4H^9$. Senonchè Klinger e Schmitz [2] studiando l'azione della potassa alcoolica sopra questi due composti vennero alla conclusione che si abbia a raddoppiare la loro formola attribuendo ad essi la costituzione espressa pel dibutirrile da

$$\begin{array}{l} C^3H^7—C—O—(COC^3H^7) \\ \quad\quad\;\; \| \\ C^3H^7—C—O—(COC^3H^7) \end{array} ;$$

ed è quindi il dibutirrato di dipropilacetilenglicole; pel diisovalerile da

$$\begin{array}{l} C^4H^9—C—O—(COC^4H^9) \\ \quad\quad\;\; \| \\ C^4H^9—C—O—(COC^4H^9) \end{array}$$

ed è il diisovalerato di diisobutilacetilenglicole.

Stando le cose in questi termini il diacetile resterebbe il solo dei dichetoni della serie alifatica della formola generale sopraesposta. Comunque sia i due derivati butirrilico e valerilico dovevano avere il loro omologo inferiore nel derivato propionilico, preparando il quale, si sarebbe riempita una lacuna non solo, ma si poteva sperare che esso per la maggiore sua semplicità avrebbe potuto prestarsi più facilmente per decidere talune questioni. A tale uopo incominciai dal procurarmi del cloruro di propionile facendo agire il tricloruro di fosforo sull' acido propionico [3] nelle quantità calcolate e raccogliendo la porzione che distillava a 79°-80° di cui soltanto mi servii.

È notevole il distacco nel modo di comportarsi del cloruro di acetile in confronto dei cloruri della sua serie rispetto al sodio, perchè, mentre il primo o non reagisce o dà, in tubo chiuso, dei prodotti non studiati, i secondi invece reagiscono più o meno energicamente anche alla temperatura ordinaria, compreso il cloruro di propionile.

In due prove fatte seguendo in una il metodo di Freund

(1) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 318.
(2) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1271.
(3) Sestini, Boll. de chim. **11**, 470.
(4) Freund, loco citato.

che si servì dell' amalgama di sodio per preparare il dibutirrile, nell' altra quello tenuto da Brühl nella preparazione del diisovalerile che fece agire il sodio libero sul cloruro di valerile nell' etere anidro, non potei constatare delle notevoli differenze nel rendimento, forse perchè le quantità di sostanze poste a reagire erano piccole: tuttavia preferii poi il secondo metodo perchè con questo, non si ha l'imbarazzo del mercurio nei trattamenti successivi. Perciò diluii il cloruro di propionilo con circa 4 volumi di etere anidro ed al miscuglio aggiunsi una certa quantità di sodio in sottili fette: la reazione non si manifestò che assai debolmente a freddo, ma si fece abbastanza viva scaldando alquanto il pallone in cui era contenuto il miscuglio, e una volta iniziata procedè in parte anche spontaneamente. Il sodio venne aggiunto a poco per volta fin che fu raggiunto il peso corrispondente ad un atomo. Affinchè la reazione fosse compiuta convenne scaldare per un certo tempo a bagno ad acqua. Per evitare il pericolo di determinare una possibile accensione dell' etere nel trattamento successivo con acqua per la presenza di qualche frammento di sodio metallico lasciai che si depositasse sul fondo del recipiente la massa solida, costituita di cloruro di sodico, e decantai il liquido etereo, lavando per decantazione più volte con etere il residuo solido. Il liquido etereo, fortemente colorato in giallo, venne ridotto di volume mediante la distillazione, lavato con soluzione di carbonato sodico, deacquificato con carbonato potassico anidro ed infine scacciato tutto l' etere. Rimase quale residuo un olio giallo-bruno, un po' sciropposo, che sottoposi alla distillazione frazionata a pressione ridotta, raccogliendo a parte ciò che distillò fra 180°-190° a circa 72 mm. di pressione e che costituiva la frazione principale. Rimase nel pallone da distillare un residuo vischioso, quasi nero; ciò che dinota come anche in queste condizioni di pressione avvengono delle decomposizioni. Le difficoltà di ottenere un prodotto sufficientemente puro non furono lievi e si rese necessaria una serie di distillazioni per giungere a risultati abbastanza soddisfacenti, come viene dimostrato da alcuni dati di fatto che qui espongo.

Il prodotto di cui feci cenno più sopra venne sottoposto alla distillazione frazionata raccogliendo ciò che distillò fra i limiti di temperatura compresi fra 180°-185° a 72-73 mm. di pressione che rappresentava la frazione principale. Una analisi eseguita sopra

questa frazione dopo la terza distillazione, impiegando una pompa ad acqua, formi i numeri seguenti:

0,1786 gr. di sostanza diedero 0,4228 gr. di CO^2 e 0,1412 gr. di H^2O.

In 100 parti:

C	64,61
H	8,79

Numeri questi che non si accordavano con nessuna formola probabile.

Dopo altre due distillazioni frazionate, sempre a pressione ridotta, per mezzo di una pompa ad acqua, raccolsi ciò che passava fra 160°-165° a 62 mm. di pressione, indi procedetti alla distillazione con una pompa a mercurio, il prodotto raccolto fra 100°-101° a 8 mm. di pressione, diede all'analisi numeri discretamente concordanti colla formola presunta $(C^3H^5O)^n$.

0,1332 gr. di sostanza diedero 0,3110 gr. di CO^2 e 0,0988 gr. di H^2O.

	trovato	calcolato per $(C^3H^5O)^n$
C	63,67	63,15
H	8,24	8,77

In una ulteriore serie di frazionamenti ottenni come prodotto principale una porzione che passava fra 109°-110° a 11 mm. di pressione che fornì all'analisi numeri un poco diversi dai precedenti e più vicini a quelli richiesti per la formola $(C^3H^5O)^n$.

0,1525 gr. di sostanza diedero 0,3552 gr. di CO^2 e gr. 0,1176 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
C	63,46	H	8,56

Finalmente riporto un'altra analisi la quale per la concordanza dei numeri ed insieme colla determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico toglie ogni dubbio intorno alla formola da assegnarsi al composto cercato, il cui punto di ebullizione è compreso fra 108°-109° a 10 mm. di pressione.

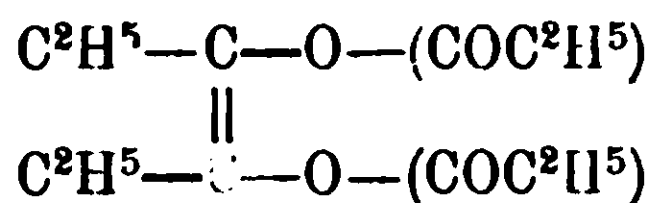
0,1434 gr. di sostanza diedero 0,3314 gr. di CO^2 e 0,1166 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{20}O^4$
C	63,02	63,15
H	9,03	8,77

I dati sperimentali che si riferiscono alla determinazione del peso molecolare si trovano nello specchietto più sotto esposto in cui furono raccolti anche i numeri riguardanti gli omologhi superiori.

La formola di costituzione da assegnarsi al corpo in questione viene data sia dalle analogie coi suoi omologhi superiori, sia dai prodotti di sdoppiamento che esso fornì colla potassa alcoolica, come viene in seguito riferito; ed è la seguente :

$$\begin{array}{l} C^2H^5—C—O—(COC^2H^5) \\ \qquad\quad \| \\ C^2H^5—C—O—(COC^2H^5) \end{array}$$

che è quella spettante ad un dipropionato di dietilacetilenglicole.

Questo etere è un liquido un poco oleoso, probabilmente incoloro, allo stato di perfetta purezza. L'odore del prodotto delle prime distillazioni è piuttosto intenso e caratteristico; quando è puro ha un odore debole non spiacente.

Il colore giallo-pallido che presentava il prodotto più puro non è persistente, sbiadisce dopo un certo tempo anche nell' oscurità, alla luce poi diventa incoloro affatto. Un saggio scolorato dalla luce ridistillato riprese la tinta gialla-pallida, però meno intensa di prima, senza aver mutato il suo punto di ebullizione, lasciando un residuo quasi scolorato in quantità relativamente piccola. Esso si mescola con tutti i solventi consueti ad eccezione dell'acqua in cui è insolubile. Il suo peso specifico è molto vicino all' unità ed è maggiore di quello dei suoi omologhi superiori che stanno fra loro in certo modo in ragione inversa dei pesi molecolari, come si può rilevare dallo specchietto III.

Saponificazione del dipropionato di dietilacetilenglicole.

Non potendo disporre che di una quantità relativamente piccola di materia prima ho dovuto limitare lo studio delle reazioni chi-

miche, alle quali poteva dar luogo questo etere, alla sola azione della potassa alcoolica, anche perchè il prodotto che eventualmente potevo ottenere era presumibile che dovesse essere l'omologo inferiore di quelli ottenuti per la stessa via da Klinger e Schmitz e che perciò mi interessava, per rendere più completo lo studio delle proprietà ottiche tanto di questi che dei corpi primitivi dai quali derivano.

Il modo di procedere da me tenuto fu presso a poco conforme a quello descritto da Klinger e Schmitz nella loro memoria più volte citata.

Esso consistette nel mescolare una soluzione calda di un po' più di due molecole di potassa nell'alcole con una soluzione alcoolica pure calda di una molecola di etere dell'acetilenglicole, nel distillare l'alcole, trattare con acqua il residuo ed infine separare dal liquido acquoso l'olio costituente il prodotto cercato. Se il miscuglio si effettua a freddo si manifesta una colorazione rosso-bruna intensa, ma che sbiadisce molto col riscaldamento passando al giallo; se le soluzioni si mescolano calde la tinta rossa non persiste che brevi istanti. L'olio ottenuto nel trattamento sopradescritto, colorato in giallo-scuro venne lavato con acqua fino che questa non dava più segno di alcalinità. Durante questo trattamento trovai preferibile aggiungere una certa quantità di etere per favorire la separazione del prodotto che si emulsiona coll'aequa e non si separa che in seguito a lungo riposo. Dopo una digestione sul solfato di soda anidro del liquido etereo, per allontanare la maggior parte dell'acqua, venne scacciato l'etere mediante la distillazione; ed il residuo giallo fu distillato una prima volta in bagno ad olio alla pressione ordinaria, raccogliendo a parte ciò che passò fra 140°-190°; da questa per un successivo frazionamento venne raccolta una porzione che distillò fra 165°-180°.

Siccome rimaneva un residuo molto colorato nel pallone da distillare, forse in causa delle impurità, procedetti agli ulteriori frazionamenti sempre a pressione ridotta per mezzo di una pompa ad acqua.

Non riescì agevole cosa l'ottenere un prodotto sufficientemente puro, perchè dalle molte analisi eseguite, che reputo inutile riportare, risultò anche per questo, come per il prodotto di origine che, mentre si ottenevano numeri abbastanza concordanti con quelli

richiesti dalla formola presunta per la frazione raccolta entro limiti lontani di temperatura (130°-140° a 240-243 mm. di pressione) si ottenevano numeri più o meno discordanti limitando le frazioni verso la temperatura più bassa o più alta di quella sopraindicata. La porzione che diede i migliori risultati oltre che all'analisi, anche ad altre determinazioni, fu quella raccolta fra 132°-135° a 227 mm. di pressione.

0,1449 gr. di sostanza diedero 0,3306 gr. di CO^2 e 0,1342 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^{12}O^2$
C	62,22	62,07
H	10,29	10,34

La determinazione del peso molecolare eseguita col metodo crioscopico conferma la formola $C^6H^{12}O^2$ come risulta dai numeri contenuti nella tabella II : e non vi ha quindi dubbio che il corpo ottenuto per saponificazione dell'etere dipropilico dell' etilacetilenglicole non sia l' omologo inferiore del butiroino e del valeroino scoperti da Klinger e Schmitz [1], al quale spetta il nome di *propioino* per conformarsi alla nomenclatura adottata dai suddetti autori.

Benchè fino a questo momento non abbia potuto procedere allo studio delle proprietà e reazioni chimiche del propioino tendenti a stabilirne la costituzione onde assegnargli la formula di struttura, tuttavia ritengo che essa sia resa molto probabile dalle risultanze dell' indice di rifrazione , esposti in altra memoria, che concordano con sufficiente approssimazione colla formola

$$C^2H^5—CO—CH(OH) . C^2H^5)$$

che è quella di un idrossichetoesano (3-idrossi-4-chetoesano-[3,4-esanolone]).

Il propioino è un liquido colorato in giallo, poco intenso, di un odore caratteristico che ricorda quello dell' etere da cui deriva, punto o poco solubile nell' acqua, poco solubile nel benzolo verso

[1] Ber. 24, 1271.

0°, mescolabile in tutte le proporzioni coll'alcole, coll'etere e coll'acido acetico. Quantunque la sua temperatura di ebullizione non sia molto elevata alla pressione ordinaria, perchè compresa fra 165°-171°, non sembra che si possa distillare senza una qualche decomposizione, visto il residuo colorato un po' in bruno che rimane nel pallone distillatorio. Il peso specifico del propioino è più elevato di quello dei suoi omologhi superiori; ed anche qui si osserva, in altra misura, quella proporzionalità inversa coi pesi molecolari che fu rilevata a proposito degli eteri, come riesce evidente dall'ispezione della tabella III.

Il liquido acquoso separato dal prodotto oleoso primitivo, contiene dell'acido propionico che identificai mediante il punto di ebullizione (140°) e la solubilità del suo sale sodico nell'alcole assoluto. Però oltre all'acido propionico si formano altre sostanze in quantità abbastanza rilevante, ma che non ho studiate.

Cogliendo l'occasione di aver a preparare oltre all' etere dipropionico precedentemente descritto anche i suoi omologhi superiori dei quali feci cenno al principio di questa memoria, allo scopo di studiarne le costanti fisiche, alcune delle quali vennero raccolte nelle tabelle più volte indicate poste in fine del presente scritto, ho creduto non inutile di aggiungere qui osservazioni che riguardano questi composti intorno ad alcuni particolari di preparazione od altro.

Circa la preparazione trovai preferibile in tutti i casi di impiegare il sodio metallico tagliato in fette ed aggiunto un po' alla volta alla soluzione eterea dei cloruri acidi, in luogo dell'amalgama perchè il mercurio si suddivide in modo tale da rendere i liquidi torbidi e difficilmente chiarificabili, nè il rendimento è migliore.

Il rendimento è sempre relativamente piccolo, il massimo si è verificato per l'etere diisovalerianico pel quale raggiunse il 10-12 per cento del cloruro impiegato, il minimo pel dipropionilico pel quale non i 6-7 per cento; il dibutirilico diede proporzioni intermedie.

La reazione si manifesta molto più viva coi cloruri butirilico e isovalerilico che con quello propionilico, in modo da costituire una certa graduazione che quasi conduce a prevedere all'azione negativa del sodio sul cloruro di acetile già ricordata.

Lo scopo per cui furono preparati questi corpi essendo quello

di seguirne lo studio ottico mi trovai costretto di procedere ad una serie di analisi, i cui risultati è inutile di qui riportare, onde scegliere le porzioni che meglio corrispondessero alle condizioni di purezza richieste, ed ho dovuto convincermi che i limiti di temperatura di ebullizione assegnati agli eteri dibutirilico e divalerico dagli autori già citati che primi li prepararono o li studiarono, erano troppo larghi e che si verificava anche per questi ciò che rilevai per l'etere dipropilico, e cioè che mentre il prodotto raccolto entro 10° può dare all'analisi numeri abbastanza concordanti con quelli richiesti dalla teoria, divergono più o meno quelli forniti dalle frazioni vicini agli estremi di tale limite. Naturalmente la frazione più pura può trovarsi ora vicino alla più bassa, ora alla più alta temperatura della frazione principale; ciò dipende dal punto di partenza, che è arbitrario.

Quello che ora ho esposto per gli eteri vale esattamente anche per i cheto-alcoli che da essi derivano per saponificazione con potassa alcoolica.

I.

Punto di congelamento degli eteri acetilenglioolici in soluzione nel benzolo e nell'acido acetico.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare	
				trovato	calcolato
I. *Soluzioni ncl benzolo.*					
Dipropionato di dietilacetilenglicole $C^{12}H^{20}O^{4}$.					
0,6991	0°,160	0,2288	52,16	214	
1,5298	0 ,350	0,2287	52,14	214	
3,2249	0 ,730	0,2263	51,59	216	228
6,4972	1 ,500	0,2308	52,62	212	
8,2222	1 ,830	0,2225	50,73	220	

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare	
				trovato	calcolato
Dibutirrato di dipropilacetilenglicole $C^{16}H^{28}O^4$.					
0,7212	0°,130	0,1802	51,17	271	
1,1819	0 ,210	0,1776	50,43	275	
2,0968	0 ,370	0,1764	50,09	277	284
5,8860	1 ,050	0,1783	50,63	274	
12,0650	2 ,250	0,1864	52,93	262	
Diisovalerato di diisobutilacetilenglicole $C^{20}H^{36}O^4$.					
0,7661	0°,130	0,1697	57,69	288	
1,6580	0 ,270	0,1628	55,35	300	340
2,9630	0 ,490	0,1650	56,10	296	
4,5020	0 ,735	0,1632	55,48	300	

II. *Soluzioni in acido acetico.*

Dipropionato di dietilacetilenglicole $C^{12}H^{20}O^4$.					
0,8981	0°,140	0,1558	34,52	250	
1,7920	0 ,300	0,1674	38,16	234	
3,2606	0 ,530	0,1625	37,05	239	228
4,8173	0 ,814	0,1789	38,59	230	
5,7111	0 ,960	0,1681	38,52	232	
Dibutirrato di dipropilacetilenglicole $C^{16}H^{28}O^4$.					
0,8630	0°,130	0,1506	42,77	258	
1,8484	0 ,280	0,1514	42,99	257	284
3,2414	0 ,465	0,1434	40,72	271	
6,4327	0 ,890	0,1383	39,27	281	

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
Diisovalerato di diisobutilacetilenglicole $C^{20}H^{36}O^{4}$.					
0,6649	0°,085	0.1278	43,45	305	
1,4440	0 ,175	0,1211	41,17	321	
2,2258	0 ,265	0,1190	40,46	327	340
3,5336	0 ,405	0,1145	38,93	340	
5,1447	0 ,600	0,1166	39,64	334	

II.

Punto di congelamento dei cheto-alcoli.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
Propioino in soluzione nel benzolo $C^{6}H^{12}O^{2}$.					
1,1564	0°,485	0,4194	48,65	116,8	116
2,1529	0 ,875	0,4064	47,14	120,5	
Propioino in soluzione nell'acido acetico $C^{6}H^{12}O^{2}$					
1,5972	0°,500	0,3130	36,30	124	
3,0402	0 ,980	0,3223	37,38	121	116
4,7819	1 ,560	0,3262	37,83	119	
Butirroino in soluzione nell'acido acetico $C^{8}H^{16}O^{2}$.					
1,2559	0 ,330	0,2627	37,82	148	
2,5892	0 ,680	0,2626	37,81	148	144
4,3489	1 ,160	0,2667	38,40	146	
Isovaleroino in soluzione nell'acido acetico $C^{10}H^{20}O^{2}$.					
1,1908	0°,260	0,2183	37,54	178	
2,4891	0 ,550	0,2209	37,99	176	172
3,9737	0 ,880	0.2214	38,08	176	

III.

Punti di ebullizione e pesi specifici:

A. *degli eteri acetilenglicolici.*

Punti di ebullizione		Pesi specifici	
Pressione in millimetri	Temperatura	Temperatura	peso specifico d^t_4
Dipropionato di dietilacetilenglicole $C^{12}H^{20}O^4$.			
6	105°-106°	5°,6	1,00837
8	109°-110°	26 ,3	0,99236
		28 ,1	0,99032
Dibutirrato di dipropilacetilenglicole $C^{16}H^{28}O^4$.			
34	153°-155°	20°,0	0,94324
Diisovalerato di diisobutilacetilenglicol $C^{20}H^{36}O^4$.			
4,5-5	140°-141°	20°,7	0,91320
8	146° 147°	6 ,2	0,93065
9-10	150°-153°	24 ,5	0,91878

B. *dei cheto-alcoli.*

Propioino $C^6H^{12}O^2$.

Punti di ebullizione		Pesi specifici	
Pressione in millimetri	Temperatura	Temperatura	peso specifico d^t_4
227	132°-135°	16°,6	0,94288
Butirroino $C^8H^{16}O^2$.			
154°-155°	150°-154°	16°,7	0,91166
Isovaleroino $C^{10}H^{20}O^2$.			
97	153°-155°	17°,4	0,90256

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Aprile 1895.

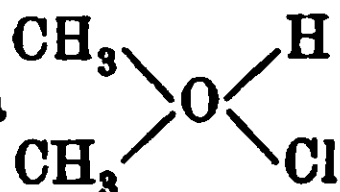
Contributo allo studio delle combinazioni organiche dell'ossigeno tetravalente;

nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 4 giugno 1895*).

Per le molte analogie, che si riscontrano fra l'ossigeno e lo zolfo si credeva di poter dimostrare, che anche l'ossigeno si sarebbe comportato almeno in qualche caso quadrivalente, nello stesso modo che lo zolfo si comporta come tale nelle combinazioni solfiniche e tetiniche.

Il Friedel [1] per il primo con accurate esperienze tentò di giungere a questa dimostrazione. Ed infatti egli facendo arrivare dell'acido cloridrico gassoso e dell'ossido di metile secco in un collettore raffreddato a -20^0 ottenne un liquido, che bolliva fra -1^0 e -3^0.

Questo liquido all'analisi dava dei risultati assai variabili e non corrispondenti ad una formola semplice, come egli se ne assicurò con ripetute determinazioni di cloro. — Nondimeno tenendo conto dei dati forniti dalla densità del vapore e da quelli della contrazione di volume, che aveva luogo mescolando i vapori di ossido di metile e di acido cloridrico, il Friedel stabilì trattarsi di una combinazione analoga a quelle solfiniche e della formula $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ la quale si trova nelle condizioni ordinarie di temperatura in uno stato di forte dissociazione, cosicchè con esattezza non si può determinarne nè la composizione, nè la grandezza molecolare.

Io ho cercato di vedere se il joduro di metile si combinava coll'ossido di metile: in un recipiente raffreddato a -18^0 feci agire dell'ossido di metile sul joduro di metile. Osservai che il liquido aumentò notevolmente di volume probabilmente per l'etere metilico, che si condensava: alla distillazione passava un liquido, che bolliva abbastanza bene fra 0^0 e $+1^0$: il gas che si svolgeva era etere metilico contenente però una certa quantità di jodio. Parrebbe

(1) Bulletin **24**, pag. 160 e 241. Anno 1875.

che si avesse qui un composto analogo a quello di cui parla il Friedel e che avrebbe la composizione $\begin{matrix} CH_3 & & J \\ & \rangle O \langle & \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix}$. Ma lo studio ulteriore di quel liquido presentava tali difficoltà ed incertezze, che credetti bene di rinunziarvi ed invece mi proposi di tenere altra via per stabilire se realmente la combinazione fra l' ossido di metile e l'acido cloridrico o l'joduro di metile ha luogo e se in condizioni opportune il composto è abbastanza stabile da poterne determinare con sicurezza la grandezza molecolare coi metodi crioscopici.

In un solvente sciogliev a una certa quantità di ossido di metile e poi faceva in modo da aggiungere la quantità corrispondente di acido cloridrico o di joduro di metile; se la combinazione avveniva il punto di congelamento non avrebbe dovuto cambiare affatto; se la combinazione avveniva parzialmente si avrebbero dovuto avere delle diminuzioni nel punto di congelamento, ma non così forti come se la combinazione fosse avvenuta affatto — nel quel caso è facile la previsione dell' abbassamento finale. Nella seguente tabella sono riuniti i risultati dello mie esperienze ed in essa vi è anche indicato il metodo tenuto nel preparare le soluzioni.

	Concentrazione		Punto di congelan
Etere metilico e acido cloridrico sciolti in *acqua*. Le soluzioni furono preparate separatamente prendendo quantità eguali di solvente e poi mescolandole insieme.	Etere metilico Acido cloridrico	0,8934 0,7089	Acqua +Etere metilico +Acido cloridrico +Etere metilico +Acido cloridrico
I. *Etere metilico e acido cloridrico* sciolti in *acido acetico*. Le soluzioni furono preparate separatamente prendendo quantità eguali di solvente e poi mescolate insieme. La soluzione cloridrica mandava dei fumi — e perciò perdita di acido cloridrico	Etere metilico Acido cloridrico	3,0376 2,4104	Acido acetico +Etere metilico +Acido cloridrico +Etere metilico +Acido cloridrico
II. *Etere metilico e acido eloridrico* sciolti in *acido acetico*. Le soluzioni furono preparate come sopra.	Etere metilico Acido cloridrico	1,3128 1,0417	Acido acetico +Etere metilico +Acido cloridrico +Etere metilico +Joduro di metile
Etere metilico e joduro di metile sciolti in *acido aceticc.* Alla soluzione di ossido di metile venne aggiunto l'joduro di metile.	Etere metilico Joduro di metile	0,7895 2,4371	Acido acetico +Etere metilico +Etere metilico +Joduro di metile
I. *Etere metilico e joduro di metile* sciolti in *benzolo*. Alla soluzione di etere metilico venne aggiunto l'joduro di metile.	Etere metilico Joduro di metile	1,4930 4,6090	Benzolo +Etere metilico +Joduro di metile
II. *Etere metilico e joduro di metile* sciolti nel *benzolo*. La soluzione venne preparata come sopra. Delle mescolanze dei liquidi venne determinato il punto di congelamento dopo 48 ore e dopo 4 giorni e si mantenne sempre costante.	Etere metilico Joduro di metile	0,9040 2,7951	Benzolo +Etere metilico +Etere metilico +Joduro di metile

mento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
etilico 0 36 cloridrico 0,75 metilico } cloridrico } 0,55 i mantenne costante po 4 giorni.	Etere metilico 0,40298 Acido cloridrico 1,05797 Etere metilico } +Acido cloridrico } 0,34326	Etere metilico 18,54 Acido cloridrico 38,61 +Etere metilico } 28,29×2 + Acido cloridrico } =56,58
metilico 2,23 cloridrico 1,465 metilico } cloridrico } 1,59	+Etere metilico 0,73413 +Acido cloridrico 0,51530 +Etere metilico } +Acido cloridrico } 0,27038	Etere metilico 33,77 Acido cloridrico 18,80 +Etere metilico }22,31×2 +Acido cloridrico }=44,62
metilico 1,20 cloridrico 0,88 metilico } cloridrico } 0,80	Etere metilico 0,91483 Acido cloridrico 0,33790 +Etere metilico } +Acido cloridrico } 0,32822	Etere metilico 42,08 +Acido eloridrico 12,23 +Etere metilico }27,08×2 +Acido cloridrico }=54,16
metilico 0,59 o di metile 0,62 metilico } o di metile } 1,21	Etere metilico 0,74731 Jodaro di metile 0,25441	Etere metilico 34,37 Joduro di metile 36,12 +Etere metilico } +Joduro di metile } 70,50
metilico 1,62 o di metile 1,50 metilico } o di metile } 3,12	Etere metilico 1,0851 Joduro di metile 0,32545	Etere metilico 49,91 Joduro metilioo 46,21 +Etere metilico } +Joduro di metile } 96,13
metilica 1,05 o di metile 0,95 metilico } o di metile } 2,00	Etere metilico 1,16150 Joduro di metile 0,33984 +Etere metilico } +Joduro di metile } 0,54063	Etere metilico 53,42 Joduro di metile 48,26 +Etere metilico } +Joduro di metile } 101,64

Dei solventi adoperai tutti quelli, che mi fu possibile adoprare, giacchè la poca solubilità dell'acido cloridrico si oppose all'impiego di molti di essi.

Oltre alle esperienze sopra descritte, ho tentato di vedere se si potevano ottenere combinazioni fra l'ossido di metile e l'acido cloridrico in soluzione benzolica, ma in questo caso si ha una perdita di acido cloridrico e perciò non si possono fare esperienze esatte; così pure ho tentato di vedere, se l'ossido di metile sciolto in acqua poteva sciogliere del joduro di metile, ma ebbi dei risultati negativi.

Ho fatto anche esperienze nel seguente modo: feci prima una soluzione nei diversi solventi di ossido di metile e poi feci passare acido cloridrico secco sino ad avere il peso corrispondente ad un miscuglio equimolecolare: le esperienze naturalmente sono meno precise, ma nondimeno confermarono che non avviene combinazione.

I risultati mostrano che la combinazione non avviene affatto; si potrebbe objettare che in circostanze simili anche le solfine non si formerebbero, giacchè la combinazione degli joduri alchilici e dei solfuri alchilici non avviene quasi affatto quando essi si mescolano, ed avviene lentissimamente nella maggior parte dei solventi a temperatura ordinaria: così anche si potrebbe objettare, che il solvente possa decomporre la combinazione già formatasi. La prima ipotesi non sembra molto probabile, visto, che secondo le esperienze del Friedel, l'ossido di metile e l'acido cloridrico si combinano facilmente e subito quando si trovano a temperatura bassa e quindi, come avviene in simili casi in cui la combinazione si effettua rapidamente, sarebbe da supporsi che la combinazione dovesse avvenire anche in seno ai solventi od almeno in seno ad alcuni dei solventi: aggiungasi che non si può parlare di azione di temperatura, giacchè cercai sempre di eseguire tutte le operazioni a temperature basse: ora il composto del Friedel bolle fra -1^0 a -3^0 (e quello da me ottenuto sopra 0^0): pure la densità del vapore direbbe, che la scomposizione è ben lungi dall'esser completa anche a temperature relativamente elevate; e ciò anche si dedurrebbe indirettamente dal fatto, che i due gas alla temperatura di 20^0 trovandosi insieme dànno luogo ad una piccola contrazione di volume.

Aggiungasi poi che l' ossido di metile e l' acido cloridrico non avevano dato luogo alla più piccola combinazione dopo essere stati quattro giorni sciolti insieme nell'acqua : in tali condizioni, come è noto, i composti solfinici si formano abbondantemente.

La seconda ipotesi non la potrei escludere, e necessariamente anzi bisogna invocarla, a meno che, ai fatti osservati dall'illustre Professore Friedel non si voglia dare un'interpretazione diversa da quella da lui data, vale a dire, che non si voglia ammettere, che le contrazioni osservate e le variazioni della densità di vapore dipendano solo dal fatto di avere delle mescolanze di vapori così vicini al punto di liquefazione o dall' impossibilità di escludere in modo assoluto qualche traccia di vapor d'acqua.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Aprile 1895.

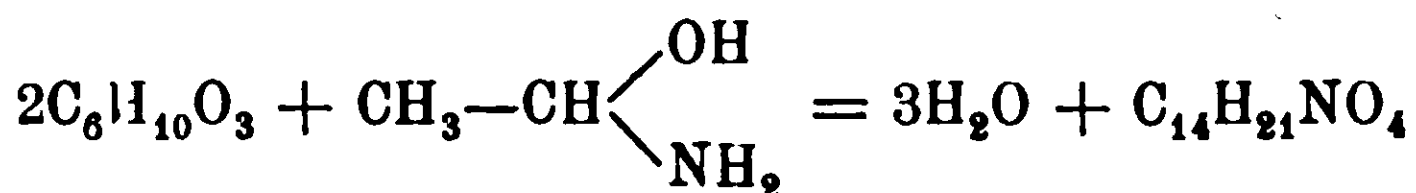
Sulla sintesi di derivati della piridina per l'azione dell'etere acetacetico sulle aldeidi in presenza di ammoniaca;

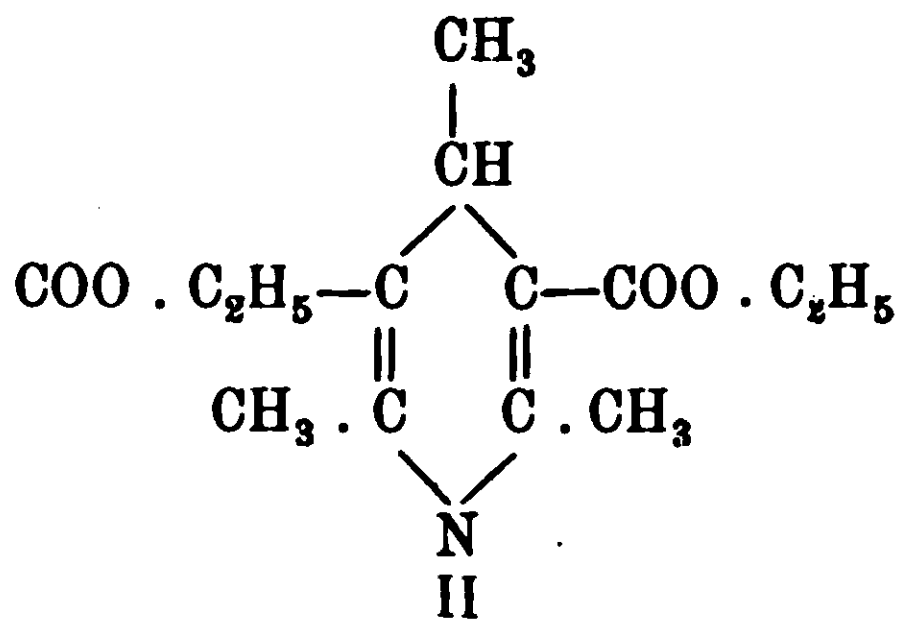
memoria di R. SCHIFF e P. PROSIO.

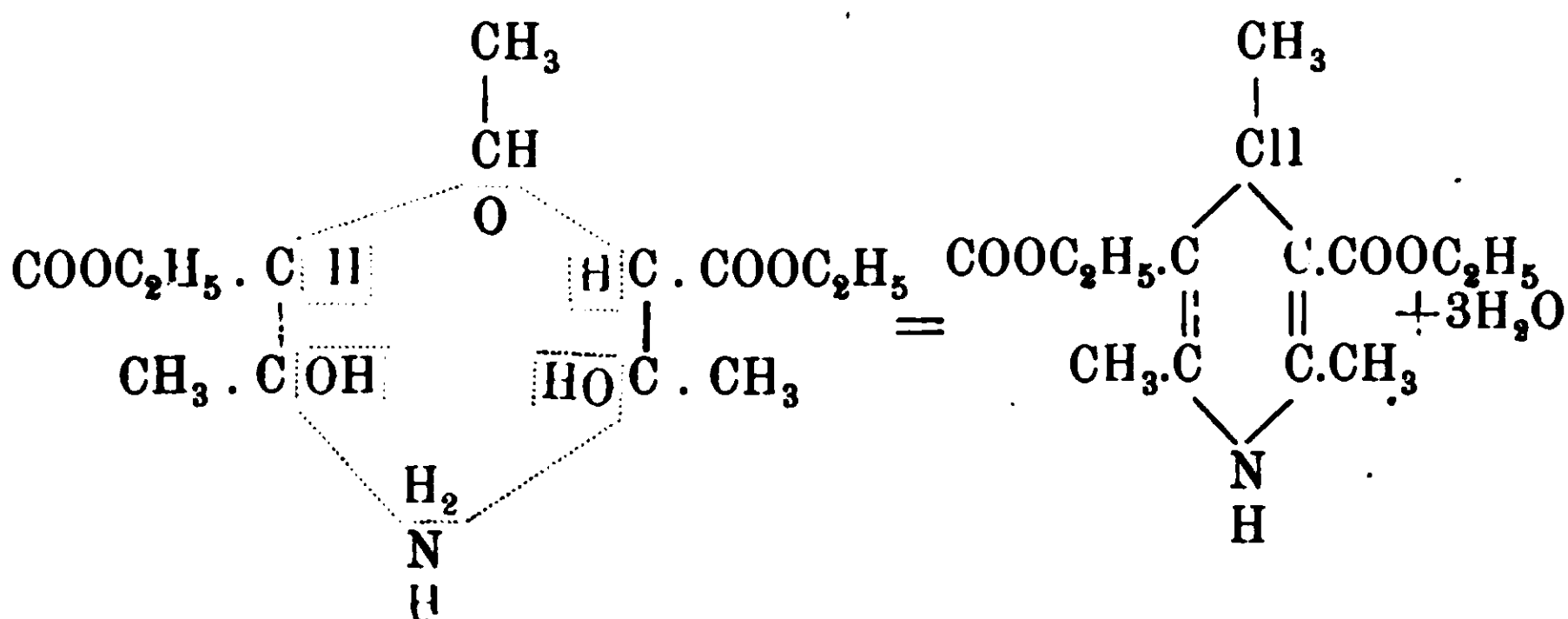
(*Giunta il 14 giugno 1895*).

Facendo agire l'etere acetacetico sulla ammonaldeide acetica sia direttamente, sia in soluzioni alcooliche, A. Hantzsch ottenne una sostanza della formola $C_{14}H_{21}NO_4$ di proprietà assai rimarchevoli, alla quale egli assegnò la costituzione di un etere diidrobicarbocollidinico [1].

La reazione fondamentale fu espressa coll'equazione :

$$2C_6H_{10}O_3 + CH_3{-}CH\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} = 3H_2O + C_{14}H_{21}NO_4$$

Nella formola di costituzione proposta rimaneva ancora dubbiosa la posizione dei due atomi di idrogeno addizionali e dei gruppi sostituenti : ma in un lavoro successivo [2], partendo dall'etere diidrofenillutidinico, che nel frattempo era stato ottenuto da Schiff e Puliti per l'azione dell'etere acetacetico sull'aldeide benzoica in presenza di ammoniaca alcoolica [3], Hantzsch ne ottenne per successive trasformazioni una γ-fenilpiridina e ne concluse che in quegli eteri il gruppo aldeidico entrante nella molecola si mette in posizione para relativamente all' azoto, dimodochè l'etere idrocollidinico assumeva la forma :

```
                     CH3
                      |
                      CH
                     /  \
COO . C2H5—C      C—COO . C2H5
                ||      ||
       CH3 . C      C . CH3
                     \  /
                      N
                      H
```

(1) Annalen di Liebig 215, p. 1.
(2) Berliner Berichte XVIII, p. 1512.
(3) Berliner Berichte XVI, 1607.

e la reazione stessa fu definitivamente rappresentata nel modo seguente ([1]):

ammettendo dunque che questi eteri fossero delle immidi e che nella loro formazione l'etere acetacetico funzionasse nella sua forma tautomera.

Poco dopo la prima memoria di Hantzsch nella quale egli ammetteva che nella reaziono l'ammonaldeide funzioni come tale, Schiff e Puliti (l. c.) dimostrarono che l'analoga sintesi mediante l'aldeide benzoica ed il furfurol avveniva ugualmente in presenza di ammoniaca senza che questa fosse prima unità all'aldeide; e subito dopo F. Engelmann ([2]) e W. Epstein ([3]) con questa modificazione del metodo, coll'aldeide propilica, isobutilica, valerica e cinnamica fecero la sintesi dei corrispondenti eteri bicarbobiidrolutidinici contenenti queste varie catene laterali.

Più tardi Griess ed Harrow ([4]) per una via affatto indiretta, facendo agire l'etere acetacetico sull'esametilentetramina sotto pressione ed alta temperatura, ottennero una sostanza che riconobbero per il più semplice di questi idroeteri: il lutidinico, e che prevedibilmente doveva potersi ottenere per l'azione combinata dell'aldeide formica e dell'ammoniaca sull'etere acetacetico reazione che sarà descritta nella presente memoria.

Si ammette dunque ora generalmente che questi idroeteri bicarbopiridinici siano delle immidi che contengono due cosidetti

([1]) B. B. XVIII, 2579.

([2]) Annalen **231**, p. 37.

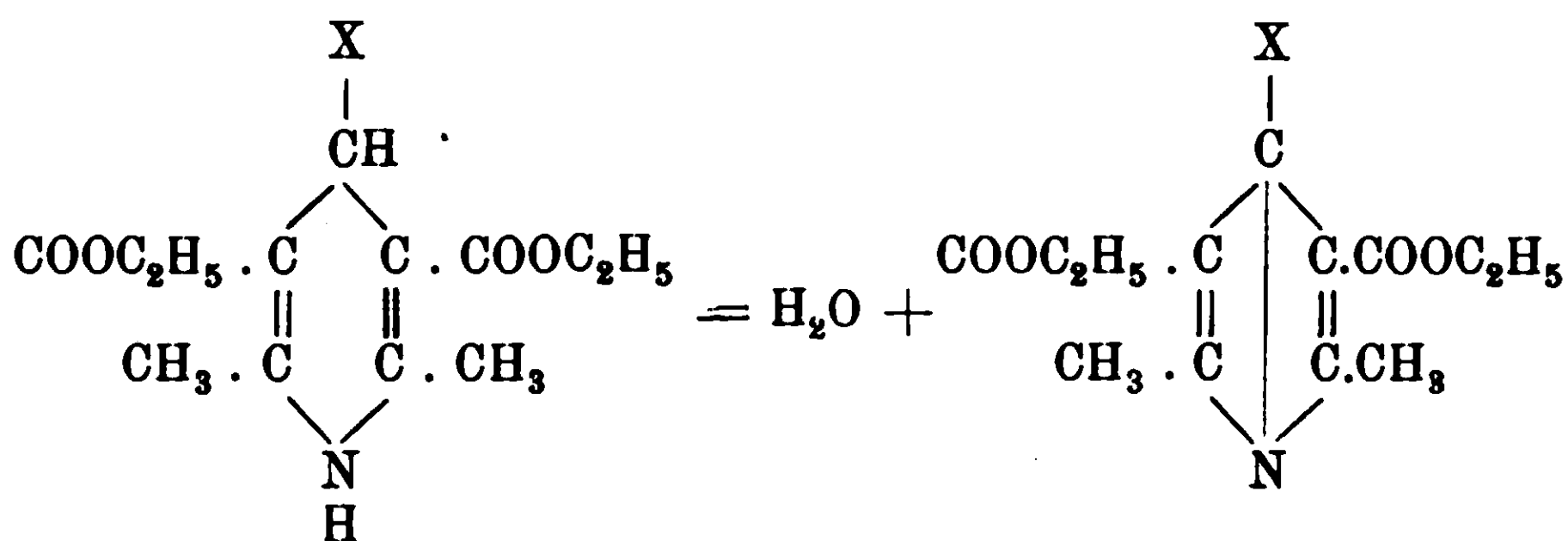
([3]) Annalen **231**, p. 1.

([4]) B. B. XXI, 2740.

legami doppi in posizione simmetrica e che siano perciò in certo modo confrontabili ai chinoni. Questo modo di interpretazione è esso realmente avvalorato dai fatti? Corrisponde esso veramente alle proprietà chimiche di questi corpi e dei loro derivati? Non lo crediamo.

Secondo le ricerche di Hantzsch tutti questi idroeteri perdono facilmente 2 atomi di idrogeno e diventano eteri bicarbopiridinici dei quali quello collidinico è liquido, mentre sono solidi, ma fondenti a temperatura relativamente bassa gli altri.

Questa trasformazione di idroetere in etere bicarbouico, in base a quanto si è detto, viene interpretata come segue:

$$
\begin{array}{ccc}
 & X & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & / \quad \backslash & \\
COOC_2H_5 . C & & C . COOC_2H_5 \\
\| & & \| \\
CH_3 . C & & C . CH_3 \\
 & \backslash \quad / & \\
 & N & \\
 & H &
\end{array}
= H_2O +
\begin{array}{ccc}
 & X & \\
 & | & \\
 & C & \\
 & / \; | \; \backslash & \\
COOC_2H_5 . C & | & C.COOC_2H_5 \\
\| & | & \| \\
CH_3 . C & | & C.CH_3 \\
 & \backslash \; | \; / & \\
 & N &
\end{array}
$$

In generale i biidroderivati cogli atomi di idrogeno addizionati nell'interno del nucleo, hanno punti di fusione assai più bassi dei corrispondenti prodotti non idrogenati (vedasi acido benzoico, biidrobenzoico, tetraidrobonzoico, acido toluico, biidroortotoluico), mentre nel presente caso gli idroeteri hanno punti di fusione di circa 100 gradi più elevati dei corrispondenti eteri bicarbonici semplici. Le regolarità nei punti di fusione sono qualche volta assai fallaci, dimodochè non si può dare loro grande peso; vi sono però altri argomenti che non permettono di accettare, senz'altro, le formole di costituzione sopraccennate.

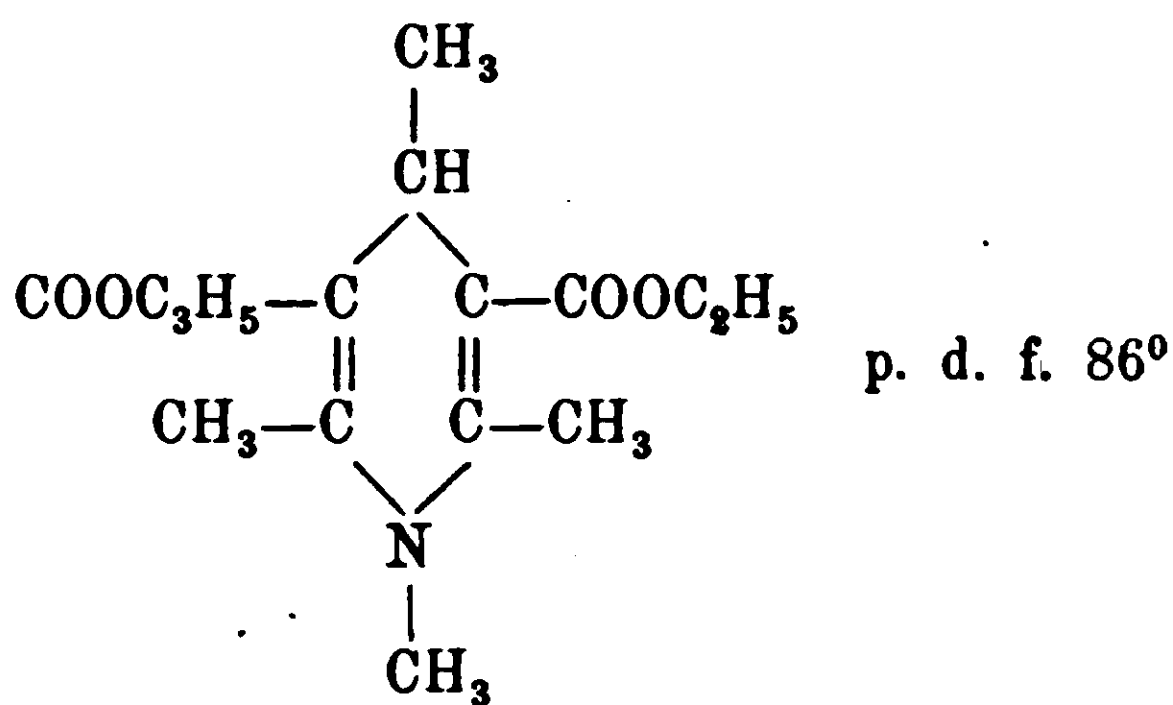
Secondo tutto quello che noi sappiamo, un corpo che avesse una simile costituzione dovrebbe essere una base almeno cogli acidi minerali, invece questi idroeteri non mostrano traccia di proprietà basiche.

I corpi contenenti il gruppo immidico =NH, se sono di propreità basiche, lasciano sostituire l'atomo d'idrogeno attaccato all'azoto col gruppo —N=O; se sono di proprietà neutre od acide, ossia

se vicino al gruppo immidico si trova un carbossile, se non danno nitrosoderivati, lasciano almeno sostituire quell' atomo d' idrogeno o con argento o con sodio.

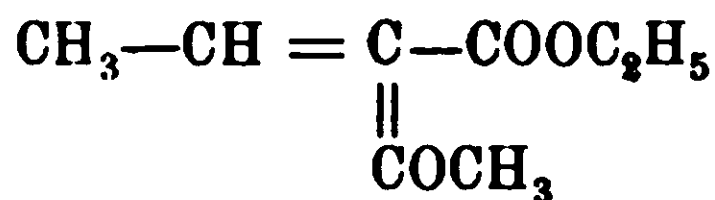
Questi biidrooteri invece non forniscono nè nitroso-derivati, nè prodotti di sostituzione con metalli e perciò possiamo concludere, con molta probabilità di essere nel vero, che questi corpi non possono essere delle immidi.

È bensì vero che O. Kukert ([1]) operando la sintesi di Hantzsch, sostituendo la metilammina all'ammonia, ha ottenuto un composto $C_{15}H_{23}NO_4$ al quale bisogna assegnare la formola:

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ & & CH & & \\ & / & & \backslash & \\ COOC_3H_5-C & & & & C-COOC_2H_5 \\ \| & & & & \| \\ CH_3-C & & & & C-CH_3 \\ & \backslash & & / & \\ & & N & & \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array} \qquad \text{p. d. f. } 86^0$$

e che apparentemente fornisce un validissimo argomento in favore della formola immidica generalmente ammessa, ma crediamo che l' esistenza di questo corpo metilato all' azoto, come anche di un analogo corpo contenente il gruppo fenilico pure preparato dallo stesso Kukert, si lascia intendere anche senza ammettere il gruppo immidico nei corpi primitivi.

Un importante contributo alla conoscenza del meccanismo della sintesi di Hantzsch fu fornito da C. Beyer ([2]) dimostrando che questa sintesi può scindersi in due parti distinte.

Facendo agire l'etere etiliden-acetacetico:

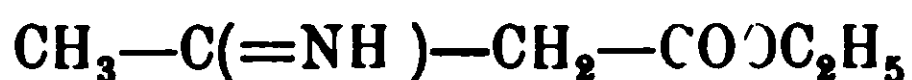
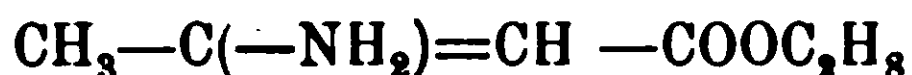
$$\begin{array}{l} CH_3-CH = C-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad COCH_3 \end{array}$$

prodotto di condensazione dell'aldeide acetica coll'etere acetacetico

([1]) B. B. XXIV, 1662.
([2]) B. B. XVIII, 618.

e che deriva dalla forma chetonica dell' etere, sopra l'etere paramido-acetacetico, al quale secondo che lo si fa derivare dalla forma chetonica dell'etere o dalla forma tautomera, si possono assegnare una delle due costituzioni :

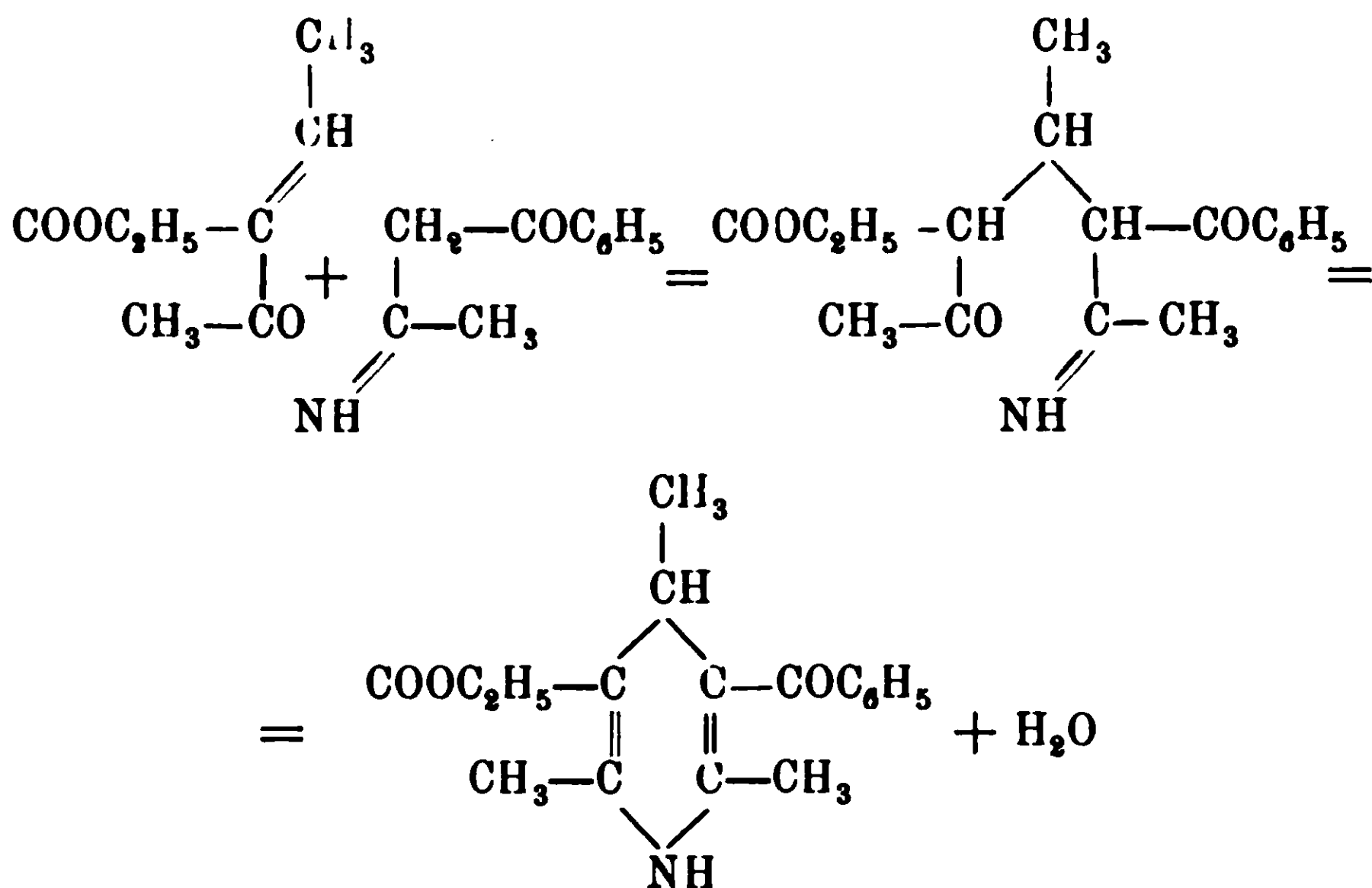
$$CH_3—C(=NH)—CH_2—COOC_2H_5$$

oppure :

$$CH_3—C(—NH_2)=CH—COOC_2H_8$$

egli ottenne lo stesso etere biidrobicarbocollidinico di Hantzsch (p. d. f. 131°).

Questo fatto prova all'evidenza che nella sintesi colle ammonialdeidi l' aldeide si stacca dall' ammoniaca e prima l' aldeide con una molecola di etere acetacetico forma gli eteri alchilidenici, mentre l'ammoniaca alla sua volta agisce sopra un'altra molecola di etere, ed i due prodotti così formati agiscono uno sull'altro per produrre il prodotto finale.

In base a questo ritrovato il Beyer potè estendere la reazione sintetica oltre agli eteri degli acidi 1,3-chetonici anche a tutti i 1,3-chetoni. Operando per es. : coll' etere etilideuacetacetico e la benzoilaceton-2-immide che egli formula: $C_6H_5—CO—CH_2—C(NH)—$ $—CH_3$, ma che derivante dalla forma tautomera potrebbe essere anche : $C_6H_5—CO—CH=C(NH_2)—CH_3$, egli ottiene un composto $C_{12}H_{21}NO_3$ interpretando il meccanismo della sintesi nel modo seguente :

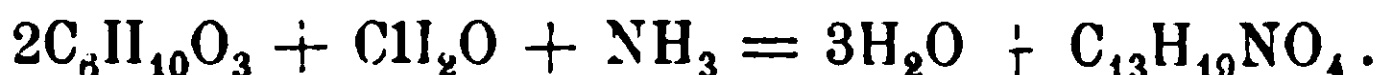
```
                CH3                                         CH3
                |                                           |
                CH                                          CH
               //                                          /  \
COOC2H5—C      CH2—COC6H5   COOC2H5—CH      CH—COC6H5
        |   +  |          =         |          |          =
  CH3—CO       C—CH3          CH3—CO          C—CH3
              //                              //
            NH                              NH

                         CH3
                         |
                         CH
                        /  \
          COOC2H5—C      C—COC6H5
  =                 ||     ||            + H2O
            CH3—C      C—CH3
                   \  /
                    NH
```

Nei nostri studii sulla interpretazione della sintesi di Hantzsch ci siamo rivolti principalmente verso un punto assai oscuro e che tanto da Hantzsch quanto da Griess fu chiamato misterioso. Secondo gli autori che finora si sono occupati di questo argomento, la trasformazione degli idroeteri indifferenti in bicarboeteri basici, ossia l'eliminazione dei due atomi di idrogeno dalla molecola, poteva succedere solo in due modi : o trattando con acido nitroso in soluzione alcoolica, o per l'azione dell'acido cloridrico a temperatura elevata. La prima di queste reazioni , una ben intelligibile ossidazione, avviene quantitativamente, la seconda si estende solo sopra una parte della sostanza, nè si sapeva rendersene ragione. Simili ossidazioni con eliminazione di due atomi d'idrogeno avvengono del resto in molti casi senza che vi sia bisogno di un apposito ossidante, giacchè come tale basta l' ossigeno atmosferico. L'acido biidrobenzoico per il semplice riscaldamento sopra il suo punto di fusione diventa acido benzoico, la soluzione alcoolica calda di idrazobenzina dopo qualche tempo non contiene più che azobenzina ed altri casi analoghi non sono rari. Faremo vedere che nella trasformazione degli eteri qui discussi abbiamo un caso completamente te analogo a quelli ora menzionati e che per questa trasformazione esistono ancora molte altre vie, in parte assai più semplici di quelle finora conosciute, mediante le quali dagli idroeteri si può passare agli eteri bicarbonici.

Per studiare queste reazioni volevamo lavorare col più semplice di questi idroeteri, cioè con quello derivante dall'aldeide formica, del quale si ottiene la sintesi nel modo seguente :

Preparazione dell'etere biidrobicarbolutidinico.

Si mescolano tre parti di etere acetacetico con una parte di soluzione commerciale di aldeide formica al 40 $^0/_0$ ed al miscuglio tenuto sempre freddo si aggiungono lentamente a piccole porzioni 3 parti di soluzione alcoolica di ammoniaca al 10 $^0/_0$. Si osserva un moderato riscaldamento spontaneo, mentre il liquido si fa giallo verdastro e dopo qualche ora, spesso anche più presto, si separa un precipitato cristallino giallo. Dopo circa 12 ore di riposo si scalda tutta la massa per circa mezz' ora a bagnomaria. Col raffreddamento il prodotto nuovo si separa quasi totalmente, si filtra,

si lava con alcool diluito e dallo acque madri dopo aggiunta di una piccola quantità di aldeide formica e ammoniaca alcoolica, si può, dopo levati per distillazione i $^2/_3$ circa del liquido, ricavare un' altra quantità di sostanza. In questo modo abbiamo ottenuto fino al 95 $^0/_0$ della quantità teorica di prodotto formatosi secondo l'equazione :

$$2C_6H_{10}O_3 + CH_2O + NH_3 = 3H_2O + C_{13}H_{19}NO_4 .$$

Dall'alcool bollente la sostanza cristallizza in piccoli aghi gialli che, finchè umidi, hanno una forte fluorescenza verde. Essi fondono tra 176^0 dove cominciano ad inumidirsi e 183^0 dove tutto è fuso senza decomposizione. Nè questo punto di fusione poco netto si altera per successive ricristallizzazioni. Una parte della sostanza fu divisa in 4 porzioni successive per cristallizzazione frazionata, ma tanto la prima che la quarta mostravano l' identico punto di fusione 176-183^0.

Si può ottenére lo stesso etere biidrolutidinico per una via completamente diversa, lavorando cioè in soluzioni acide e facendo servire l'acido cloridrico da mezzo condensante.

Ai due pesi molecolari di etere acetacetico si aggiunge una soluzione alcoolica concentrata di ammoniaca a titolo conosciuto tanto da contenere un peso molecolare di ammoniaca. Si lascia in riposo per una notte e vi si mescola rapidamente tutto in una volta una soluzione di un peso molecolare di aldeide formica in circa quattro volumi di acido cloridrico diluito (d = 1,10).

Immediatamente il liquido si fa giallo e deposita l'etere idrolutidinico cristallino e puro.

Questo etere non è nè acido, nè base, è poco solubile a freddo in quasi in tutti i solventi, a caldo si scioglie moderatamente nell'alcool e nella benzina.

La sua composizione è : $C_{13}H_{19}NO_4$.

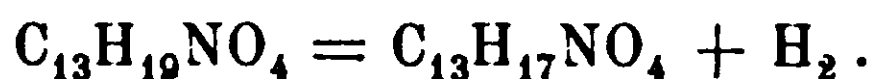
0,2446 di sostanza fornirono 0,7910 di CO_2, 0,3510 di H_2O.
0,2300 „ „ „ 0,6206 „ „ 0,1690 „ „

	trovato		calcolato
C $^0/_0$	61,46	61,69	61,66
H $^0/_0$	7,74	7,42	7,51

A proposito della combustione di questa sostanza, come anche di tutte le altre di questo gruppo, dobbiamo fare un'osservazione. Hantzsch parlando della combustione del primo idroetere di questo gruppo rileva l'enorme difficoltà che si trova a bruciarlo completamente, e dice che il più delle volte con sostanze purissime si osserva una mancanza nell'anidride carbonica trovata di 1 per cento e più. La stessa osservazione fece Beyer, ed anche noi abbiamo avuta non poca difficoltà ad ottenere i valori sopra indicati. In molte combustioni di questa sostanza, eseguite con tutta cura, bruciando, s'intende, in un'atmosfera di ossigeno, trovammo valori troppo bassi dei quali trascriviamo alcuni :

C %	60,28	60,53	60,48	61,06
H %	7,30	7,32	7,44	7,66

P. Griess e G. Harrow [1] osservano che questo idroetere, da loro come si disse, ottenuto per via indiretta, trattato con acido cloridrico bollente si trasforma in etere bicarbolutidinico $C_{13}H_{17}NO_4$, p. d. f. f. 72° secondo l'equazione :

$$C_{13}H_{19}NO_4 = C_{13}H_{17}NO_4 + H_2 .$$

Abbiamo verificato l' esattezza di questa osservazione, ma ci siamo anche convinti che l'equazione, in questa forma almeno, non può sappresentare quello che succede. È bensì vero che durante il riscaldamento della soluzione acida si osserva un' effervescenza, ma questa è dovuta ad anidride carbonica ed a cloruro di etile e non a idrogeno, mentre nel liquido rimane una quantità di etere bicarbolutidinico assai inferiore a quella richiesta dall' equazione citata.

Per maggior prova 0,807 gr. di sostanza furono trattati con acido cloridrico concentrato entro un matraccio ripieno di anidride carbonica e comunicante con una campanella piena di potassa e rovesciata entro una vaschetta pure contenente soluzione di potassa. Col riscaldamento il liquido giallo diventò incoloro, ma non si sviluppò neanche traccia di gas non assorbibile, mentre quella quantità di sostanza avrebbe dovuto dare circa 70 cm^3 d'idrogeno.

(1) Loco citato.

Etere biidromonocarbolutidinico.

Una quantità pesata di etere idrolutidinico fu ricoperta di alcool e questo saturato completamente con acido cloridrico secco. La sostanza si scioglie rapidamente. La soluzione giallo-chiara fu versata in una capsula ed evaporata a bagnomaria. In ultimo v'è forte effervescenza. Cessata questa ed evaporato tutto l'alcool e l'acido, rimane uno sciroppo giallino-denso, che si scioglie facilmente in un egual volume d'acqua; a questa soluzione si aggiunge una soluzione concentrata di carbonato sodico contenente una quantità di sale corrispondente ad una mezza molecola di Na_2CO_3 relativamente alla quantità di etere impiegato. Per l'aggiunta del carbonato, con forte sviluppo di anidride carbonica si separa una sostanza solida, bianca cristallina, che, ricristallizzata dall'alcool al 50 % d'acqua, si deposita prima fusa, e poi l'olio si rapprende in un feltro di cristalli squamosi, che, quanto sono asciutti, colla compressione con un pestello, diventano elettrici c schizzano in tutte le direzioni, fondono a 72°, senza decomposizione.

È l'etere bicarbo-lutidinico $C_{13}H_{17}NO_4$ già osservato da Griess.

L'analisi diede i seguenti risultati :

0,3370 gr. di sostanza fornirono 0,7700 di CO_2, 0,2089 di H_2O.

	trovato	calcolato
C %	62,31	62.15
H %	6,88	6,77

Anche questa, difficilissima a bruciare, diede in molte altre analisi risultati solo approssimativi oscillanti tra 60,5 % di carbonio ed il risultato ora esposto.

Di questo etere bicarbolutidinico, che secondo il suo modo di cristallizzare, chiameremo „ modificazione squamosa „, giacchè, come vedremo, ne esiste ancora un' altra, si ottiene circa la metà in peso dell'idroetere giallo impiegato per la reazione.

Da 15	gr.	di idroetere	si ottenne	8 gr.	di bicarboetere	p. d. f. 72°
„ 40	„	„	„	22 „	„	„
„ 40	„	„	„	19 „	„	„
„ 200	„	„	„	96 „	„	„
„ 100	„	„	„	47 „	„	„

Mancava evidentemente la metà dell'etere biidrobicarbo-lutidinico messo in reazione.

Il liquido acquoso alcalino, dal quale si è separato l'etere bicarbolutidinico, ha forte odore alcaloidico, virulento, molto simile a quello della coniina e riscaldato in un tubo d'assaggio il liquido s'intorbida per separazione di goccioline oleose che a freddo si ridisciolgono, comportamento assai caratteristico per le basi del gruppo della coniina ed anche per alcune altre di costituzione simile. Tutto il liquido acquoso fu estratto con etere, il quale, eliminato per distillazione lasciò un olio giallo-chiaro, denso, di forte odore virulento, più solubile nell'acqua fredda che in quella calda, bollente a 235^0 senza alcuna decomposizione, che si scioglie facilmente negli acidi, dà un bellissimo sale doppio col cloruro mercurico ed inoltre un cloroplatinato, che per l'aggiunta di soluzione concentrata alcoolica di cloruro platinico alla soluzione acida per acido cloridrico della base, si separa in goccie oleose, che presto si solidificano in forma di aghetti di un giallo dorato, fondenti a 140^0, senza decomposizione.

All'analisi si ottennero i seguenti risultati :

0,3370 gr. sostanza lasciarono 0,0848 gr. platino.
0,6182 „ „ „ 0,1557 „ „
9,3362 „ „ „ 0,0848 „ „

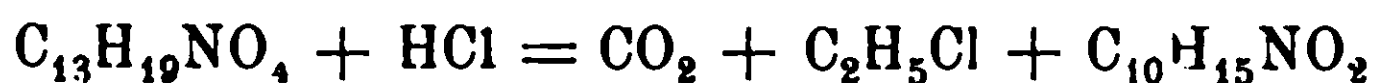
		trovato		calcolato per $(C_{10}H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$
Pt %	25,16	25,21	25,22	25,19

Il salo mercurico fu ottenuto in forma di polvere tenuissima giallina, insolubile nell'acqua, versando la soluzione acquosa fredda della base libera in un eccesso di soluzione acquosa fredda di sublimato corrosivo.

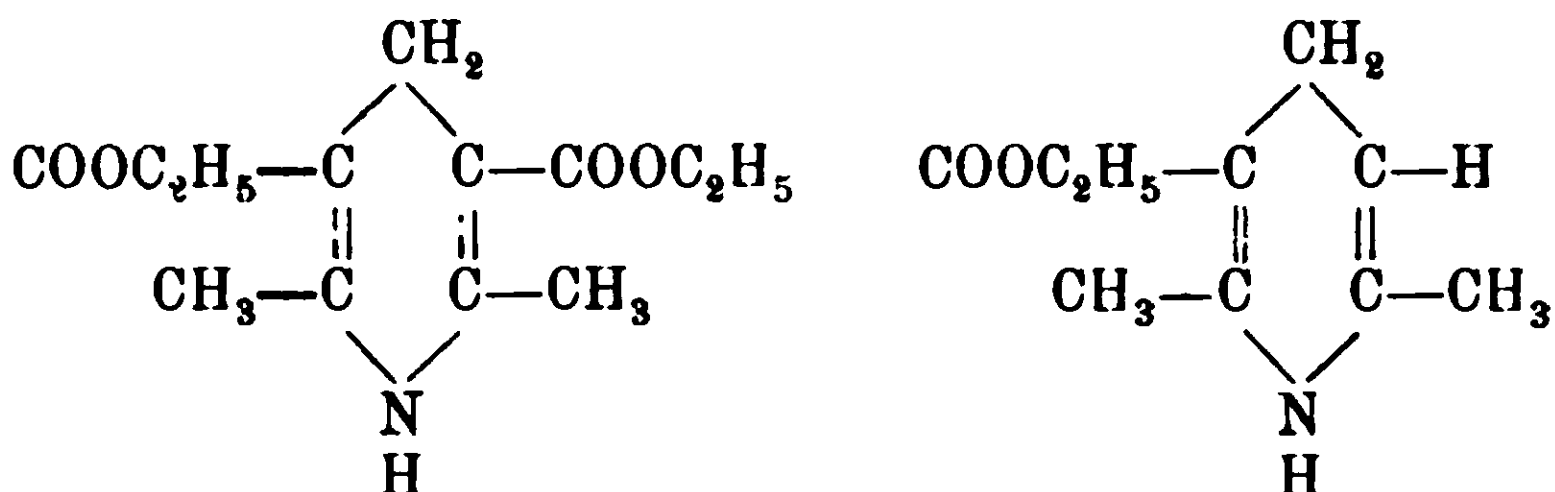
0,5050 gr. sostanza fornirono 0,3220 gr. di AgCl.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NO_2 + HgCl_2$
Cl %	15,76	15,67

Si è dunque formata una nuova base : $C_{10}H_{15}NO_2$ per l'azione dell'acido cloridrico sul corpo primitivo $C_{13}H_{19}NO_4$ con sviluppo di anidride carbonica :

$$C_{13}H_{19}NO_4 + HCl = CO_2 + C_2H_5Cl + C_{10}H_{15}NO_2$$

e se al corpo primitivo si assegna ia costituzione :

la base nuova sarà :

```
              CH2                                    CH2
             /  \                                   /  \
COOC2H5—C      C—COOC2H5          COOC2H5—C      C—H
              ||      ||                             ||      ||
     CH3—C      C—CH3                      CH3—C      C—CH3
             \  /                                   \  /
              N                                      N
              H                                      H
```

ossia : etere 2 monocarbo N-3-biidro, 1,5-dimetilpiridioico.

Per maggior sicurezza fu preparato l'acido corrispondente a questo etere. La base libera fu trattata con eccesso di potassa acquosa concentrata che scioglie e saponifica tutto, ad eccezione di una traccia di olio alcalino che galleggia sulla soluzione e che si elimina estraendo con etere. La soluzione potassica si soprasatura di acido cloridrico e si tira a secco. Il residuo si estrae con alcool assoluto e caldo, sciogliendo così il solo cloridrato dell'acido libero, che si ottiene puro in piccoli cristallini vitrei, ricristallizzandolo dall'alcool metilico e facendolo depositare per aggiunta di etere.

Il cloridrato analizzato diede i seguenti risultati :

0,4524 gr. di sostanza fornirono 0,3380 gr. di AgCl.

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}NO_2 . HCl$
Cl %	18,48	18,73

Trattato con soluzione alcoolica concentrata di cloruro platinico, per aggiunta di etere si separa lentamente il sale doppio platinico in prismetti rossi-ranciati, contenenti 2 molecole di acqua di cristallizzazione, che perdono a 120° cambiando di colore e diventando gialli.

0,2030 gr. di sostanza a 120° perdono 0,0125 di acqua: e bruciati lasciano : 0,0678 gr. di platino.

0,1802 gr. di sostanza lasciano 0,0463 gr. di platino.

	trovato		calcolato per $(C_8H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O %	4,75	—	4,79
Pt %	25,86	25,77	25,81

Acido bicarbo-lutidinico libero.

Descrivendo le proprietà dell' etere biidrobicarbocollidinico, Hantzsch osserva come cosa singolare che questa classe di corpi non si lascia saponificare e che invece subisce profonde decomposizioni per l'azione della potassa alcoolica. Pare strano che un etere etilico di un acido carbossilato non debba lasciarsi saponificare, e difatti abbiamo potuto constataro che l'etere biidrobicarbolutidinico può trasformarsi in sale potassico senza troppo grande difficoltà, però i due atomi di idrogeno addizionali tanto labili, spariscono durante la reazione e si ottiene il sale potassico dell'acido bicarbolutidinico, ed una parte della sostanza subisce un' ulteriore trasformazione, formando un chetone $C_7H_{10}O$.

Riscaldando l'idroetere con un forte eccesso di potassa alcoolica per circa due giorni a bagnomaria finchè lo sviluppo di ammoniaca, che si avverte subito appena principiata la reazione, sia quasi cessato, aggiungendo acqua ed estraendo con etere il liquido alcalino scuro, l' etere si scarica di una sostanza oleosa gialla, che, distillato l'etere a bagnomaria, si può facilmente isolare in forma di un olio, di odore assolutamente identico a quello del foroue dall'acido canforico.

La sostanza bolle tra 192–197° senza decomposizione, ma stante la piccola quantità di liquido a nostra disposizione era difficile purificarlo.

Nella speranza che l' ossima di questa sostanza che per le sue proprietà generali avevamo riconosciuto per un chetone, fosse meglio purificabile, si fece bollire l'olio per molto tempo insieme con dell'alcool, del cloridrato d' idrossilamina e del carbonato sodico secco. Dopo aggiunta di acqua si estrac con etere e questo lasciò un olio quasi incoloro, solubile nell'acido cloridrico e riprecipitabile col carbonato sodico.

L'analisi diede:

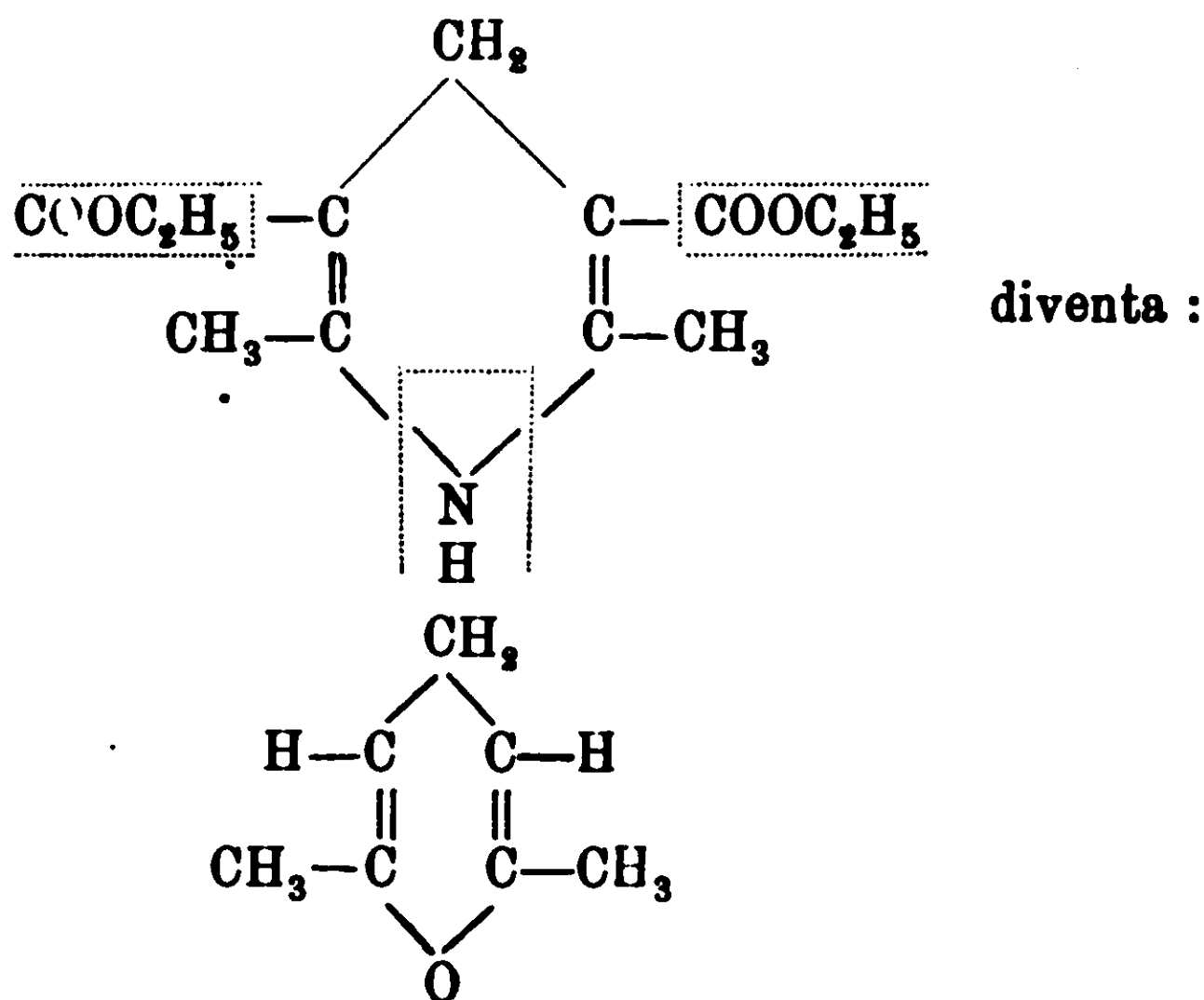
0,5931 di sostanza = 1,4330 gr. CO_2, 0,4986 gr. H_2O.

	trovato	calcolato per $C_7H_{11}ON$
C %	66,89	67,20
H %	9,34	8,80

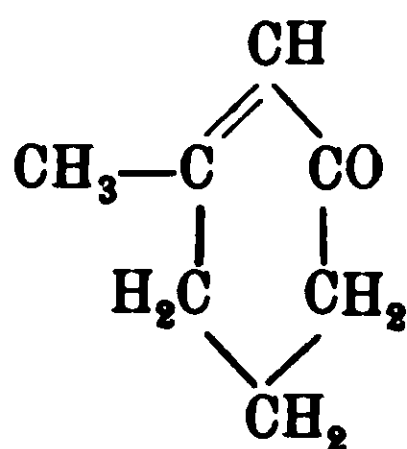
A questa ossima $C_7H_{10}{=}NOH$ corrisponde l'acetone $C_7H_{10}O$ che si deve essere formato secondo l'equazione :

$$C_{13}H_{19}NO_4 + 3H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_5OH + NH_3 + C_7H_{10}O$$

ossia :

```
                    CH2
                   /   \
  COOC2H5 —C            C— COOC2H5
           ||           ||
      CH3—C             C—CH3          diventa :
           \           /
             \       /
                N
                H

              CH2
             /   \
        H—C       C—H
          ||       ||
     CH3—C         C—CH3
           \       /
               O
```

e che poi si è trasformato per isomerizzazione in un tetraidrochetotoluene il :

3metile-Δ_2-cheto-R-esene

```
              CH
            //   \
     CH3—C        CO
          |        |
        H2C       CH2
           \      /
             CH2
```

ottenuto da Knoevenagel [1] per desidratazione e saponificazione dell'etere metilendiacetacetico. Con questo chetone il nostro prodotto è identico.

Il liquido alcalino dal quale si è separato il chetone mediante l'etere, si riscalda per scacciare tutto l'etere disciolto e dopo si

[1] Annalen di Liebig 281, pag. 97,

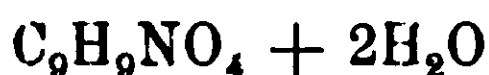
neutralizza esattamente. Col riposo si forma un precipitato polverulento grigio, che ricristallizzato dall' acqua bollente si presenta in aghetti finissimi, bianchi, leggeri; poco solubili nell'alcool e nell'etere, ma facilmente solubile negli alcali e nell' acido cloridrico. Questo è l'acido bicarbolutidinico libero, esso ha un punto di fusione talmente alto che non è possibile determinarlo con uno dei soliti termometri a mercurio.

Analisi :

0,4118 gr. di sostanza diedero: 0,8410 di CO_2 e 0,1713 H_2O.

	trovato	calcolato per $C_9H_9NO_4$
C %	55,70	55,88
H %	4,62	4,61

Quest'acido si scioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato bollente e col raffreddamento si separano grossi prismi vitrei che si formano rapidamente pendenti dalla superficie del liquido e che al minimo urto cascano sul fondo del vaso. Rappresentano il cloridrato dell'acido bicarbolutidinico e corrispondono alla formola :

$$C_9H_9NO_4 + 2H_2O$$

0,2916 gr. di sostanza a 120^0 perdono 0,0394 gr. di peso.

	trovato	calcolato
H_2O %	13,51	13,48

0,5518 gr. di sostanza disseccata a 120^0 diedero 0,3387 gr. di AgCl.

	trovato	calcolato per $C_9H_9NO_4$. HCl
Cl %	15,19	15,36

Per constatare che si tratta qui realmente dell'acido bicarbolutidinico corrispondente all' etere bicarbolutidinico fondente a 72^0, del quale si espose già un modo di formazione, mentre varî altri sono ancora da descriversi, pesammo esattamente una certa quantità del bicarboetere e vi si aggiunse la quantità esattamente corrispondente a due atomi di sodio metallico sciolto in molto alcool. Riscaldando a bagnomaria prima tutto si scioglie e poi si deposita

un sale sodico pesante, bianchissimo, mentre il liquido è circa neutro. Si diluisce con acqua, si riscalda a bagnomaria per scacciare tutto l'alcool, ed alla soluzione fredda si aggiunge una quantità di acido solforico normale corrispondente alla quantità di sodio impiegato. Si forma così un precipitato assai voluminoso bianco, che ricristallizzato mostra proprietà identiche a quelle dell'acido ora descritto.

Por sicurezza ne fu preparato il cloridrato tanto caratteristico e la determinazione di cloro del sale disseccato a 120° fornì i seguenti risultati:

0,3928 gr. di sostanza diceero 0,2420 gr. di AgCl.

	trovato	calcolato per $C_9H_9NO_4 . HCl$
Cl %	15,24	15,30

Trasformazione integrale dell'idroetere in etere bicarbonico.

Finora, come si disse, si sapeva solo che l'etere biidrobicarbo-lutidinico, come tutti gli eteri di questa classe, per l'azione dell'acido nitroso sulla sua soluzione alcoolica si trasforma in etere bicarbonico fondente a 72°. Questo stesso risultato si può ottenere per varie altre vie, altrettanto generali quanto l'ossidazione col nitrito di etile, applicandosi tanto all'etere biidr olutidinico, quanto al collidinico ed al fenil-lutidinico. Non possiamo confermare l'osservazione di Hantzsch che l'acido nitrico concentrato del commercio distrugga questi corpi con reazioni violenti, essi invece si sciolgono tranquillamente con poca elevazione spontanea di temperatura introducendoli, a piccole porzioni per volta, in due parti di acido nitrico del commercio (d = 1,36—1,40). Durante la soluzione si sviluppano piccole quantità di vapori nitrosi. Dopo alcune ore di riposo si diluisce con acqua, si soprasatura con carbonato sodico e, avendo operato coll'etere biidrolutidinico, si ottiene un precipitato cristallino bianco, punto di fusione 72°, di etere bicarbolutidinico, già descritto, in squame compatte, che alla ricristallizzazione prima si deposita liquido, e che asciutto è assai elettrico.

Pare agevole capire questa reazione: l'acido nitrico (e nello stesso modo agisce anche l'acido cromico) colle sue proprietà eminentemente ossidanti, ossida via i due atomi d'idrogeno dell'idro-

etere e lo trasforma in etere bicarbo-lutidinico ; ma abbiamo già visto, che per l' azione dell' acido cloridrico acquoso od alcoolico una metà circa dell'idroetere viene trasformato nello stesso bicarboetere, mentre il resto subisce altri cambiamenti e qui non possiamo certo immaginare un' azione ossidante dell' acido cloridrico adoperato puro ed esente di cloro.

Più singolare ed enigmatico ancora è il fatto che se, invece di lavorare coll'aci o cloridrico *a caldo* come si disse, ottenendo l'ossidazione in etere bicarbonico (72°) della metà dell' idroetere adoperato, lavoriamo con acido cloridrico acquoso concentrato *a freddo* otteniamo la stessa trasformazione od ossidazione in modo assolutamente quantitativo ed integrale.

Eppure questo strano risultato ha fornito la chiave per interpretare soddisfacentemente quasi tutte le reazioni di questo gruppo di composti che erano finora rimaste tanto oscure.

Lasciando in riposo per qualche tempo dell'etere biidrolutidinico in contatto con acido cloridrico fumante, esso si scioglie lentamente dando una soluzione limpida, che per azione di acqua non precipita più· Soprasaturando con carbonato sodico si deposita una sostanza bianca, che, ricristallizzata dall'alcool acquoso bollente si deposita in lunghissimi aghi splendenti, non elettrici, che fondono a 71-72° senza decomposizione ed all'analisi danno i seguenti risultati :

0,3359 gr. di sostanza fornirono 0,7768 di CO_2 e 0,2013 di H_2O.
0,3223 gr. di sostanza fornirono 0,7346 di CO_2 e 0,2026 di H_2O.

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{18}NO_4$
C %	62,25	62,16	62,15
H %	6,66	6,98	6,77

La sostanza (della quale essendo essa poco combustibile abbiamo avuto in varie analisi valori oscillanti tra 61 e 62° % di carbonio) ha dunque la composizione ed il punto di fusione dell'etere bicarbolutidinico e ne rappresenta la *modificazione in aghi* labile, che con due o tre cristallizzazioni dall'alcool diluito, si trasforma completamente nella modificazione stabile, squamosa, che a caldo si deposita allo stato fuso ed allo stato secco e elettrica.

Seguendo attentamente a posso a passo la reazione ora accennata, si vide che il precipitato bianco prodotto dalla soda nella

soluzione acida dell'etere idrolutidinico, non è ancora etere bicarbolutidinico, ma che lo diventa durante la cristallizzazione da solventi bollenti e che inoltre l'etere biidrolutidinico per sè neutro, nell'acido cloridrico fumante si è sciolto non come tale, ma in forma di una nuova base immidica a lui isomera.

Etere isobiidrolutidinico

Base immidica.

Come ora si è detto, l'etere biidrolutidinico si scioglie lentamente a freddo nell'acido cloridrico fumante e dalla soluzione allungata il carbonato sodico precipita una base bianca. Questa, colla ricristallizzazione, dà etere bicarbolutidinico, modificazione in aghi, fondente a 72° ed ha perciò due atomi di idrogeno di meno del corpo primitivo. Se invece di ricristallizzare la base, precipitata dalla soluzione cloridrica filtrata, con soluzione di carbonato sodico pure filtrata, la si lava bene all'aspiratore con acqua distillata fino a portare via ogni traccia di soluzione salina e si mette il prodotto bianco ad asciugare nel vuoto, si ottiene un corpo che fonde a 58-60° senza decomposizione e che è isomero all'etere biidrobicarbo-lutidinico (p. d. f. 183°) dal quale proviene.

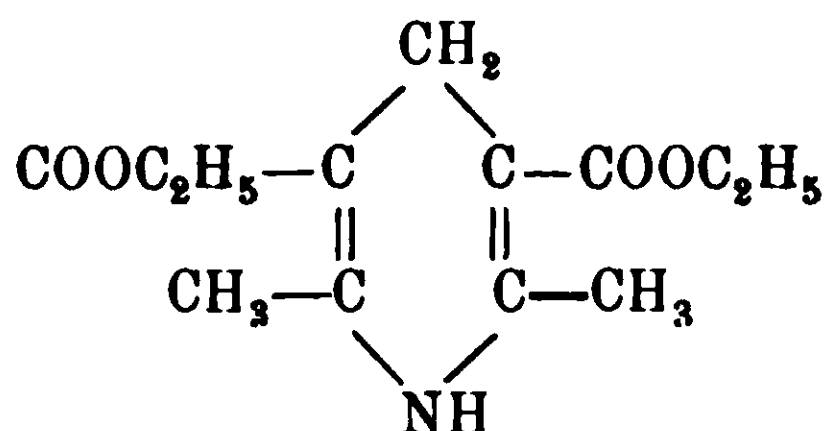
Esso contiene dunque ancora i due atomi di idrogeno, corrisponde alla formola $C_{13}H_{19}NO_4$, ma ha cambiato le sue proprietà. È diventato una base, anzi è una base immidica ed è assai instabile verso qualunque azione ossidante, anche verso l'aria atmosferica. L'analisi diede:

0,2660 gr. di sostanza fornirono 0,8804 di CO_2 e 0,3893 di H_2O.
0,2705 gr. di sostanze fornirono 0,6101 di CO_2 e 0,1929 di H_2O.

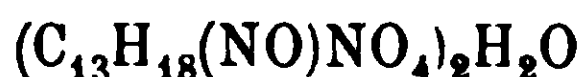
	trovato		calcolato per $C_{13}H_{19}NO_4$
C %	61,67	61,61	61,66
H %	7,59	7,92	7,51

Questa nuova baso, che chiameremo etere isobiidrocarbo-lutidi-

nico, ha precisamente le proprietà che dovrebbe avere un corpo della costituzione:

```
                    CH2
                   /   \
     COOC2H5—C       C—COOC2H5
                  ||        ||
           CH3—C        C—CH3
                   \    /
                     NH
```

che, come si disse dell'introduzione, era finora ammessa per il suo isomero stabile giallo punto di fusione 183°, che deve invece avere una tutt'altra costituzione essendo neutro e non immide.

Sciogliendo questa isobiidrobase nell'acido cloridrico diluito in eccesso ed aggiungendo una soluzione di una quantità equimolecolare di nitrito sodico, si deposita un olio giallo che presto si rapprende in cristalli che purificati per successive cristallizzazioni dall'alcool allungato forniscono aghi fini gialli, che fondono a 52°, che non sono altro che l'etere nitroso-isobiidrobicarbolutidinico, che cristallizza con $^1/_2$ molecola di acqua:

$$(C_{13}H_{18}(NO)NO_4)_2H_2O$$

L'analisi diede i risultati seguenti:

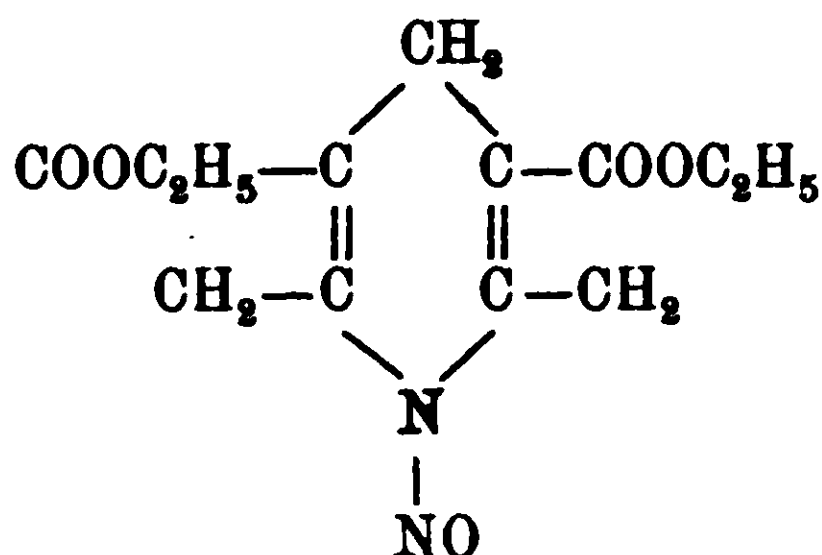
0,5241 gr. di sostanza a 115° perdono 0,0167 gr. di H_2O.
0,8868 gr. di sostanza a 115° perdono 0,2680 gr. di H_2O

0,3885 gr.	di sostanza diedero	0,7622 di CO_2	e 0,2390	gr. H_2O.
0,3318 „	„ „	0,6482 „	0,2085	„ „
0,2899 „	„ „	0,4682 „	0,1815	„ „
0,2189 „	„ „	0,4306 „	0,1390	„ „

	trovato				calcolato per $(C_{15}H_{18}N_2O_5)_2H_2O$
C %	53,77	53,46	53,43	53,62	53,60
H %	6,86	6,98	6,95	7,05	6,53
H_2O %	3,18	3,02	—	—	3,09

L'esistenza di questo nitrosoderivato prova la natura immidica

della isobiidrobase. Anche le proprietà chimiche del nitroso-composto sono quelle volute da una formola:

```
                  CH₂
                 /   \
COOC₂H₅—C         C—COOC₂H₅
                 ||     ||
       CH₂—C         C—CH₂
                 \   /
                   N
                   |
                   NO
```

giacchè come tutti i nitroso prodotti derivati da immidi esso colla riduzione perde facilmente il nitrosogruppo acquistato, rigenerando il gruppo immidico.

Il nitroso-composto stesso non è nè acido, nè base, però si scioglie facilmente a freddo nella soluzione di cloruro stannoso nell'acido cloridrico. Si diluisce un poco con acqua, si soprasatura con potassa caustica, che fa sviluppare vapori facilmente constatabili di ammoniaca, si agita con etere e si evapora questo solvente dopo disseccato e filtrato. Si ottengono così cristallini duri, pesanti, vitrei, insolubili nell'etere di petrolio, col quale si possono lavare, solubili nell' acido cloridrico diluito e riprecipitabili col carbonato sodico. Punto di fusione 88^0 senza decomposizione,

Risultati dell'analisi:

0,4148 gr. di sostanza fornirono 0,8956 gr. CO_2 e 0,3016 H_2O.
0,4405 gr. di sostanza fornirono 0,8634 gr. CO_2 e 0,3204 H_2O.

	trovato		calcolato per $(C_{13}H_{19}NO_4)_2H_2O$
C %	58,90	59,65	59,54
H %	8,08	8,08	7,63

È stato dunque eliminato il nitroso-gruppo in forma di ammoniaca rimanendo intatto il resto della molecola. Il modo come questa molecola di acqua si trovi legata alle due molecole di isobiidroetere meriterebbe di essere studiato e speriamo di ritornarvi sopra.

Nella preparazione del nitroso-derivato del quale si ottiene circa il 50 % della quantità teorica, una parte dell'acido nitroso agisce

come ossidante, trasformando una corrispondente quantità di etere isobiidrobicarbonico in etere bicarbonico, solito punto di fusione 72^0, che si trova sempre abbondantemente alcalinizzando con carbonato sodico le acque dalle quali si è deposto il nitroso-dorivato.

Del resto per ottenere questo nitroso-derivato non v'è nessun bisogno di preparare e mettere in libertà il nuovo etere isobiidrobicarbonico; basta sciogliere a freddo nell'acido cloridrico fumante dell'etere biidrobicarbonico primitivo, giallo, fondente a 183^0, allungare con acqua ed aggiungere soluzione di nitrito sodico per avere direttamente una precipitazione abbondante di nitroso-derivato. La facile formazione di nitroso-composto, finchè vi è ancora il gruppo immidico, ossia finchè esistono tuttora gli atomi d'idrogeno addizionali, mentre spariti questi e trasformatasi la sostanza in etere bicarbo-lutidinico ordinario fondente a 72 non si ottiene naturalmente più traccia di nitroso composto, ci dà un modo molto semplice per fissare il punto al quale succede la conversione di una sostanza nell'altra.

Abbandonando all'aria l'etere isobiidrobicarbolutidinico (punto di fusione 58–60^0), esso dopo un giorno lentamente ingiallisce, diventa pastoso, semifluido, e poi torna a diventare un poco più solido, ma mantiene la sua tinta gialla. Accompagnando queste trasformazioni con piccoli saggi di preparazione di nitroso-composto si osserva che, finchè la sostanza è bianca e solida dà abbondante nitrosoprodotto, più ingiallisce e più s'impasta, meno nitroso-composto se ne ottiene e dopo due giorni circa non se ne ottiene più traccia ossia sono spariti gli atomi d'idrogeno addizionali e l'ossigeno atmosferico ha trasformato l'isoidroetere in bicarboetere.

Lo stesso risultato si ottiene più rapidamente sciogliendo la base immidica, che dà abbondante nitroso-composto nell'alcool acquoso e bollente.

Dopo cristallizzata dall' alcool ed asciugata, essa non dà più traccio di nitroso-derivato, fonde a 72^0 ed è diventato etere bicarbolutidinico ordinario. Queste osservazioni lasciano intendere la trasformazione dell' etere biidrolutidinico primitivo in etere bicarbonico per l'azione dell'acido cloridrico bollente che pareva finora una reazione tanto misteriosa, mentre essa non è altro che un analogo alla trasformazione dell' idrazobenzina in azobenzina per l' azione dell'ossigeno atmosferico sulle sue soluzioni alcooliche. La reazione

osservata da Griess sull' etere biidrobicarbonico succede semplicemente così :

Biidroetere *Isobiidroetere* *Bicarboetere;*

ma finora il composto intermedio l'isobiidroetere non era mai stato osservato.

Ora siamo in grado di farci anche un'immagine abbastanza soddisfacente del meccanismo di tutte queste reazioni, ma prima di poter parlare di questo è necessario che si riassuma e si còmpleti le proprietà dei tre eteri che entrano nella discussione :

Le reazioni distintive tra questi corpi sono :

L'etere biidrobicarbonico p. d. f. 180° è neutro e non dà nitroso-composto.

L'etere isobiidrobicarbonico p. d. f. 60° è base e dà nitroso-composto.

L'etere bicarbolutidinico p. d. f. 72° è base e non dà nitroso-composto.

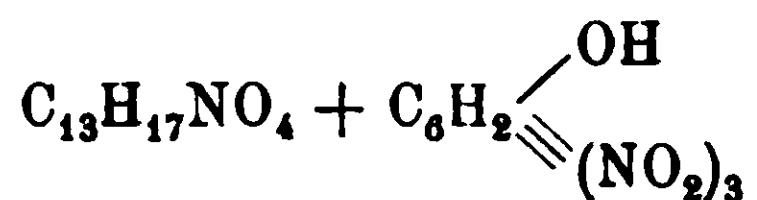
Altra differenza netta si riscontra nell' azione dell' acido picrico in soluzione alcoolica concentrata su questi corpi :

L'etere biidrobicarbonico (183°) dà coll'acido picrico una forte e bella colorazione rosso-scura e non dà precipitato.

L'etere isobiidrobicarbonico (60°) non dà nè colorazione, nè precipitato.

L'etere bicarbolutidinico (72°) coll' acido picrico non dà colorazione, ma dà un bellissimo precipitato in lunghi e grossi cristalli gialli. È questo un picrato che si prepara facilmente mescolando le soluzioni alcooliche bollenti di quantità equimolecolari dei due componenti. La sostanza è quasi insolubile nell'alcool freddo e fonde a 118-119° senza decomposizione immediata.

I risultati dell'analisi furono corrispondenti alla formola :

$$C_{13}H_{17}NO_4 + C_6H_2\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown (NO_2)_3 \end{matrix}$$

0,3082 gr. di sostanza fornirono 0,5370 gr. di CO_2 e 0,1239 gr. di H_2O.

0,4613 gr. di sostanza fornirono 0,8021 gr. di CO_2 e 0,1737 gr. di H_2O.

	trovato		calcolato
C %	47,52	47,42	47,50
H %	4,44	4,23	4,17

Decomponendo il picrato con acido cloridrico, filtrando dall'acido picrico depositato e precipitando con carbonato sodico, si riottiene il primitivo etere bicarbolutidinico $C_{13}H_{17}NO_4$ fondente a 72°.

Nessuno dei tre eteri ci ha fornito un cloroplatinato cristallino o liquido; pare che non siano capaci di formare tali composti.

L'etere biidrobicarbonico (183°) primitivo bollito con alcool ammoniacale e nitrato di argento dà riduzione e specchio di argento; similmente si comporta l' etere isobiidrobicarbonico (60°), mentre l'etere bicarbonico (72°) non mostra questa riduzione.

Una reazione simile si osserva mescolando soluzioni alcooliche calde di etere biidrobicarbonico (183°) e di cloruro mercurico in proporzioni molecolari. Si opera immediatamente uua riduzione del bicloruro, il quale quantitativamente si trasforma in calomelano che precipita, mentre nel liquido si ritrova tutto l'etere trasformato in etere bicarbonico (72°) modificazione squamosa.

Si è già fatto vedere che questo etere bicarbolutidinico (72°) esiste in due modificazioni, una in aghi lunghi setacei, l' altra in squame elettriche al fregamento. Crediamo che si tratti qui di due forme isomere o tautomere.

Quella in aghi è instabile e si forma principalmente quando la trasformazione dell'etere biidrobicarbonico (183°) in isobiidrobicarbonico (60°) e la trasformazione spontanea di questo all' aria in bicarboetere è successa senza alcuna elevazione di temperatura, e che il prodotto si è cristallizzato, da un solvente possibilmente non portato all'ebollizione. In tutti gli altri casi si forma la modificazione stabile della sostanza in squame elettriche.

Abbiamo detto che per successive cristallizzazioni dall'alcool bollente la modificazione instabile si trasforma in quella stabile; e viceversa se ad una soluzione tiepida in alcool di questa si aggiungono alcuni aghi della modificazione instabile, si può trasformare la modificazione stabile in instabile, ottendo una cristallizzazione di quest'ultima.

Per meglio conoscere questi corpi abbiamo voluto determinarne il peso molecolare.

Per la poco solubilità dell'etere biidrobicarbonico, non potevamo usare il metodo crioscopico, e ci rivolgemmo al metodo ebulloscopico, lavorando col metodo di Beckmann in soluzioni alcooliche. Anche qui però la poca solubilità dell' idroetere fece difficoltà, cosicchè abbiamo dovuto contentarci di soluzioni assai diluite e di differenze di temperature inferiori a 7 oppure ad 8 centesimi di grado; però i risultati non ci pare che lascino dubbii, se anche sono tutt'altro che esatti:

Idroetere = $C_{13}H_{17}NO_4$ = P. M. = 253 : trovammo valori tra 550 e 600 ossia vicini al doppio peso molecolare che sarebbe 506.

Etere bicarbonico : $C_{13}H_{17}N$ '$_4$ = P. M. = 251 trovammo :

P. M. = 519 e 484 mentre $251 \times 2 = 502$.

Non vi è dunque nessun dubbio che il peso molecolare di questi corpi è doppio di quello che si credeva, e per esser più sicuri abbiamo voluto determinare la stessa costante per l' omologo etere biidrobicarbocollidinico $C_{14}H_{21}NO_4$ = 267 per il quale trovammo :

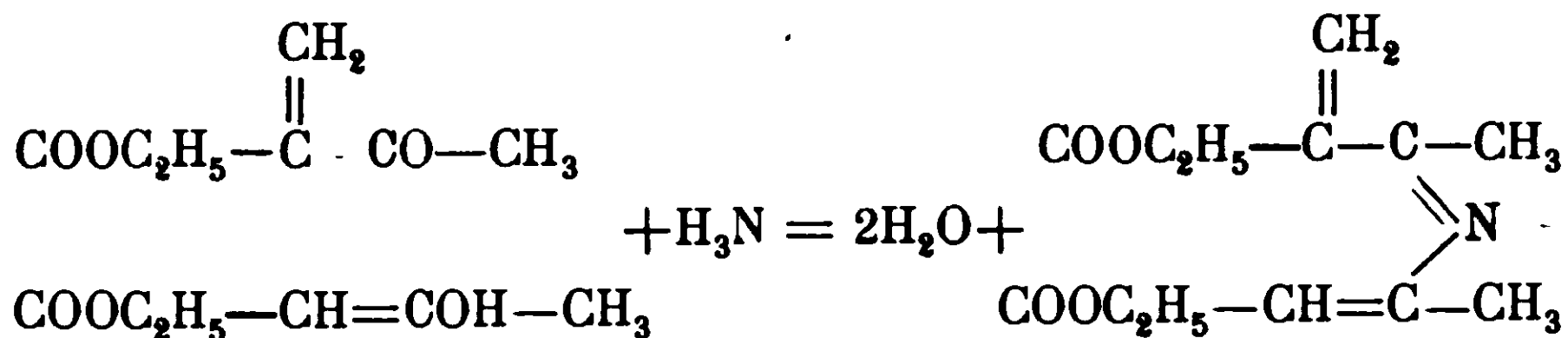
P. M. = 537 e 498 dunque assai vicino a $267 \times 2 = 534$.

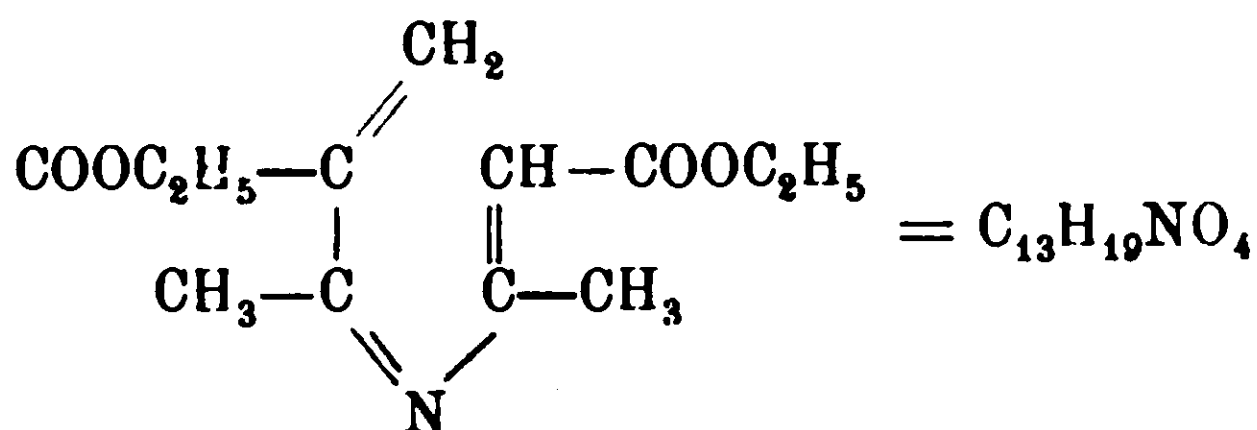
Mentre è interessante sapere questo fatto, esso non influisce però direttamente sulle considerazioni intorno al meccanismo della sintesi di Hantzsch e la costituzione dei prodotti che ne derivano in base ai risultati finora esposti.

Considerazioni generali.

Secondo i risultati citati di C. Beyer e che noi possiamo confermare, si può ottenere la sintesi di Hantzsch operando non solo con due molecole di etere acetacetico, una molecola di aldeide ed una di ammoniaca, ma anche facendo agire l'ammoniaca sopra una molecola di etere acetacetico libero ed un' altra di etere alchilidenacetacetico già preparato. Ora non si può in modo semplice intendere la formazione del prodotto di condensazione tra l'etere ed un'aldeide (nel caso che qui consideriamo, aldeide formica) senza ammettere che l'etere agisca nella sua forma chetonica, mentre possiamo ammettere che la molecola di etere libero funzioni nella sua forma tautomera ossidrilica.

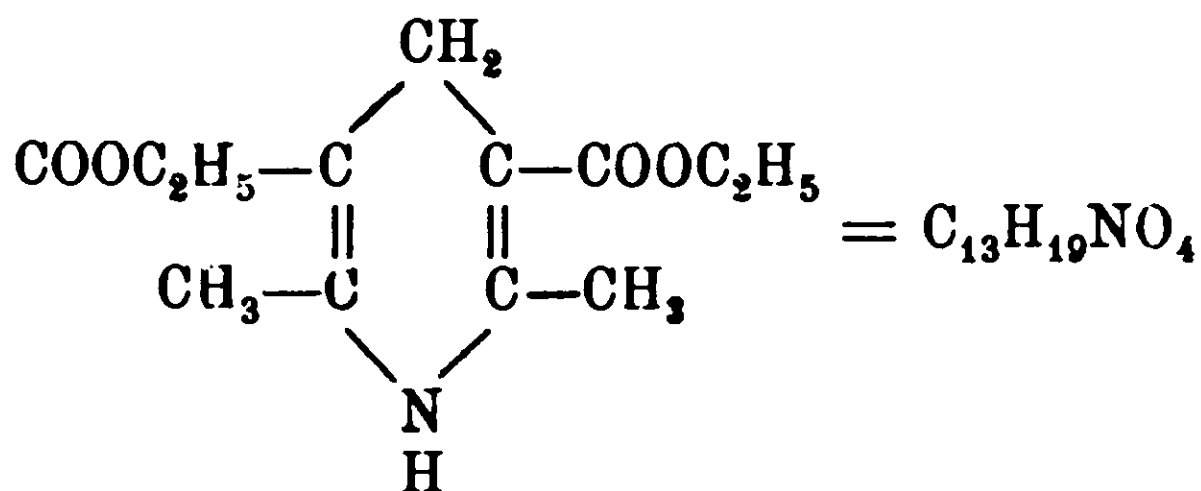
La reazione dunque avverrebbe nel modo seguente :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\quad \| \\
COOC_2H_5-C-CO-CH_3 \\
\\
COOC_2H_5-CH{=}COH-CH_3
\end{array}
+ H_3N = 2H_2O +
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\quad \| \\
COOC_2H_5-C-C-CH_3 \\
\qquad\qquad\quad \diagdown\!\!\diagdown N \\
\qquad\qquad\quad \diagup \\
COOC_2H_5-CH{=}C-CH_3
\end{array}
$$

e se questa formola è scritta in un modo un poco diverso, si arriva al simbolo identico :

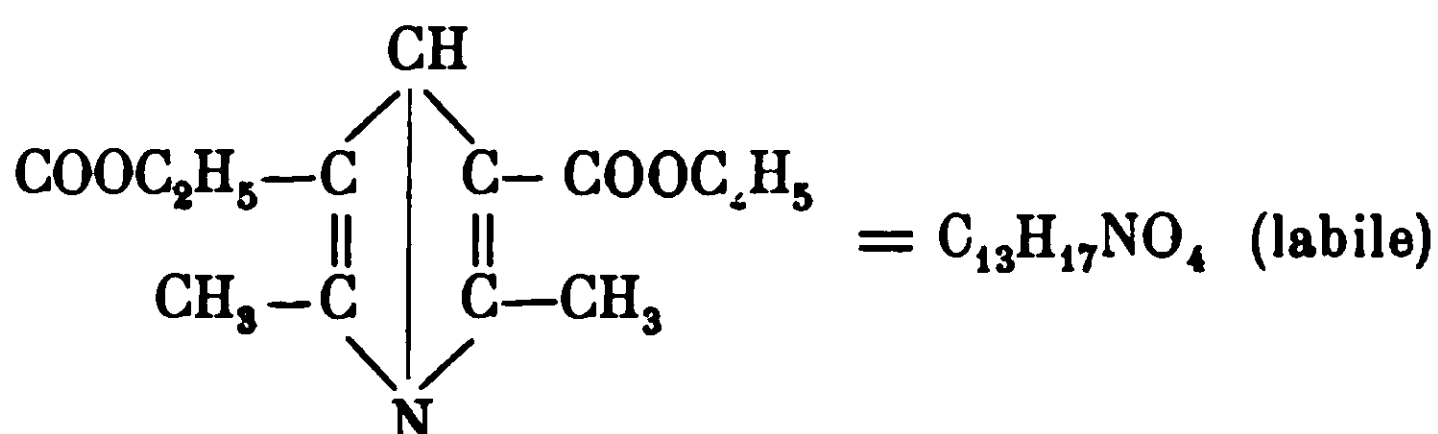
$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
 & /\!/ & \\
COOC_2H_5-C & & CH-COOC_2H_5 \\
| & & \| \\
CH_3-C & & C-CH_3 \\
 & \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup & \\
 & N &
\end{array}
= C_{13}H_{19}NO_4
$$

Questo simbolo corrisponderebbe alla concatenazione interna del primo prodotto della reazione, ossia del cosidetto etere biidrobicarbo-lutidinico (p. f. d. 183^0) giallo, nome disadatto, perchè qui ancora non vi sarebbe gruppo piridinico, nè nucleo chiuso qualsiasi. Vi sarebbero due catene aperte, un azoto nitrilico e per tali azoti, resi tali da catene laterali altomolecolari, abbiamo frequenti esempi di assenza di proprietà basiche, come sono assenti nel nostro etere giallo, il quale anche non fornisce nitroso-derivato, cosa in perfetta armonia con questa formola.

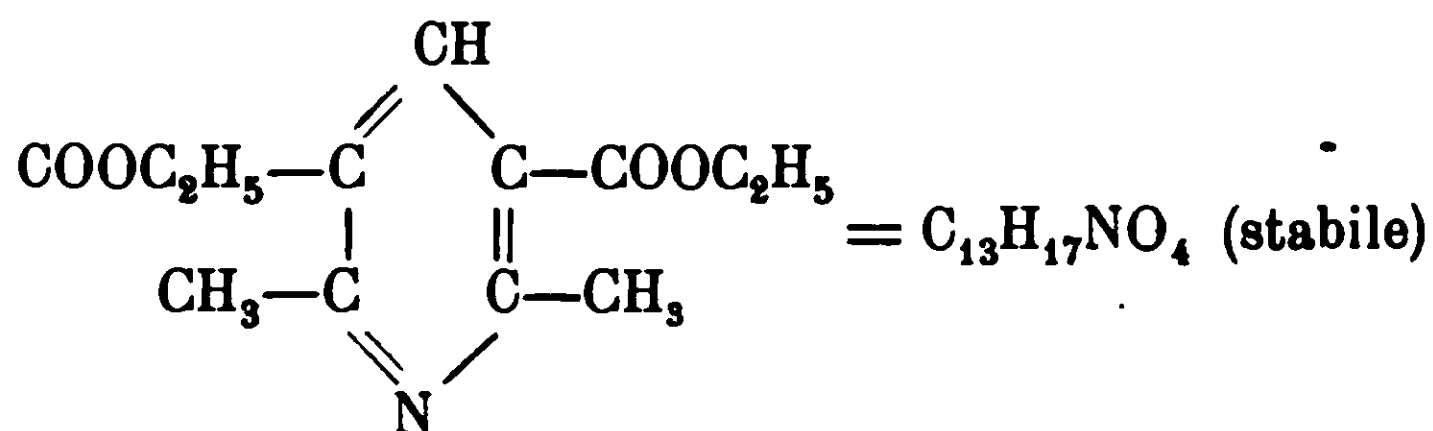
Ma vi è nessun dubbio che i derivati ulteriori di questo corpo contengono il gruppo piridinico o semplice o idrogenato.

Chiudendo il nucleo colla semplice trasposizione di un atomo di idrogeno ed il relativo trasporto dei cosidetti doppii legami, trasporto che succedo tanto di frequente nella formazione di chinoni, nitroso-fenoli e simili sostanze, si giunge alla formola seguente :

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
COOC_2H_5-C & & C-COOC_2H_5 \\
\| & & \| \\
CH_3-C & & C-CH_3 \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & N & \\
 & H &
\end{array}
= C_{13}H_{19}NO_4
$$

che rappresnta un corpo isomero al primo, ma che è una base e di più una base immidica, che deve fornire un nitroso-derivato, tutte proprietà che riscontriamo nella base (p. d. f. 60⁰) che abbiamo chiamato etere *isobiidro-bicarbo-lutidinico* e che si forma per isomerizzazione del primo corpo mediante l'acido cloridrico a freddo. Questa base dunque anderebbe rappresentata da questo schema.

Questo etere perde, come abbiamo visto, già per semplice azione dell'aria due atomi d' idrogeno e fornisce l'etere bicarbolutidinico (p. d. f. 72⁰) *modificazione instabile* in lunghi aghi, ed a questa deve attribuirsi la formola ;

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH & & \\
 & / & | & \backslash & \\
COOC_2H_5-C & & | & & C-COOC_2H_5 \\
\| & & | & & \| \\
CH_3-C & & | & & C-CH_3 \\
 & \backslash & | & / & \\
 & & N & &
\end{array}
= C_{13}H_{17}NO_4 \ \text{(labile)}
$$

il quale o per elevazione di temperatura durante la reazione o spontaneamente per ricristallizzazioni si trasforma nella sua forma stabile, corrispondente, per esempio, al simbolo usuale :

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH & & \\
 & // & & \backslash & \\
COOC_2H_5-C & & & & C-COOC_2H_5 \\
| & & & & \| \\
CH_3-C & & & & C-CH_3 \\
 & \backslash\backslash & & / & \\
 & & N & &
\end{array}
= C_{13}H_{17}NO_4 \ \text{(stabile)}
$$

Le due sostanze stabili di questa serie sono la prima (l' etere giallo) e l' ultima : e difatti guardandone le formolo non si può disconoscere l' analogia che hanno tra loro e come sono diverse dalle formolo delle due forme intermedie e tanto instabili.

Ora con questo modo d'interpretazione sparisce anche una contraddizione che si rilevò al principio della presente Memoria. Dicemmo che in generale i biidro-derivati cogli atomi di idrogeno addizionali nell'interno del nucleo hanno punti di fusione più bassi dei corrispondenti prodotti non idrogenati, ma invece l'etere giallo cosidetto biidrobicarbonico era considerato finora come idroderivato

del bicarboetere, mentre il primo fonde a 183^0 ed il secondo a soli 72^0. Ora invece abbiamo riconosciuto che non è l'etere giallo (183^0) che corrisponde come idroderivato al bicarboetere, ma che è bensì il suo isomero, base immidica fondente a 60^0, l'idroderivato dell'etere bicarbonico fondente a 72^0, ossia l'idroderivato fonde più basso del prodotto senza l'idrogeno addizionale.

Il fatto che Kukert, lavorando con metilammina invece dell'ammoniaca e facendo la sintesi qui discussa in soluzione acida, ha potuto ottenere un etere contenente un metile attaccato all'azoto, fatto che si potrebbe esser tentati di considerare come una prova dell'esistenza del gruppo immidico negli eteri ottenuti da Hantzsch, si interpreta benissimo ammettendo che questo prodotto metilato (p. d. f. 86^0) non corrisponde al cosidetto etere biidrocarbo-lutidinico (183^0) o collidinico (131^0), ma bensì alle basi immidiche loro isomere ed instabili, come abbiamo fatto vedere, ma che necessariamente avendo l'atomo d'idrogeno immidico sostituito con un gruppo alchilico, debbono diventare stabilissime, non essendovi più quell'idrogeno e perciò non essendo più possibile la loro semplice trasformazione per ossidazione blanda in bicarbo-eteri.

Anche il basso punto di fusione (86^0) dell'etere metilato di Kukert conferma questo modo di vedere. Abbiamo dimostrato che il punto di fusione dell'etere biidrobicarbo-lutidinico giallo primitivo (183^0) si abbassa fortemente (fino a 60^0) trasformandosi la sostanza nella isomera base immidica.

Lo stesso sarà probabilmente il caso nella serie collidinica nella quale l' etere principale (che però, secondo quanto esponemmo, avrebbe ancora due catene aperte, nè vi esisterebbe già il nucleo piridinico) fonde a 131^0. Ora non è probabile che il suo prodotto di sostituzione con metile debba fondere a 86^0, mentre tale punto di fusione può competere benissimo al prodotto di sostituzione metilica della immido-base isomera all'etere e che dovrebbe avere un punto di fusione notevolmente più basso dell'etere stesso.

Del resto lo studio dell' etere biidrocollidinico ci ha già dato risultati analoghi a quelli qui descritti, ma di questi come anche dello studio degli eteri biidrofenil- e biidrofurillutidinico ci occuperemo in una futura memoria.

Pisa, Giugno 1895.

Il bromoformio in crioscopia;

nota di G. AMPOLA e C. MANUELLI.

(*Giunta il 6 aprile 1895*).

Le numerose ricerche crioscopiche compiute negli ultimi anni, specialmente in Italia, hanno reso probabile che le anomalie alla legge fondamentale di Raoult e van't Hoff dipendano principalmente o dalle relazioni di costituzione, tra solvente e sostanza sciolta, o dalla funzione chimica. Il materiale sperimentale fino ad ora raccolto, non è sufficiente per poterne trarre delle conclusioni generali, con la necessaria sicurezza. L'importanza dei risultati che si possono ottenere da un esteso studio, ci ha spinti ad intraprendere alcune ricerche su questo campo; in questa nota rendiamo conto dei risultati ottenuti impiegando come solvente il bromoformio.

La costituzione chimica semplice, il punto di fusione e le estese facoltà solventi di questa sostanza, ci erano garanzia che si sarebbe prestata bene al nostro scopo.

Il bromoformio da noi impiegato proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e fu purificato lavandolo con acqua alcalina, distillandolo a pressione ridotta, cristallizzandolo e facendolo gocciolare. Il suo punto di congelamento era a $7^0,80$, e si mantenne tale per tutto il tempo che durarono le esperienze i risultati delle quali sono descritti nelle tavole seguenti.

Il termometro adoperato era della casa Baudin di Parigi, diviso in $^1/_{50}$ di grado, e segnava da -3^0 a $+9^0$.

I. Sostanze neutre.

Benzol P. M. = 78.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
1	0,68	0,13	1,911	149,058
2	0,735	1,38	1,850	144,300
3	1,130	2,035	1,800	140,600
4	2,775	4,76	1,715	133,770
5	3,390	5,745	1,691	131,898
6	3,718	6,22	1,672	130,416
7	4,159	6,90	1,663	128,856

Paraxilene P. M. = 104.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
8	0,1711	0,24	1,403	145,964
9	0,6048	0,84	1,388	144,352
10	1,1570	1,60	1,382	143,728
11	2,2434	3,08	1,372	142,688
12	2,6960	3,625	1,344	139,776
13	3,1403	4,08	1,299	135,096
14	3,8610	5,015	1,297	134,888
15	4,6881	6,00	1,283	133,432

Naftalina P.M. = 128.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
16	0,2727	0,32	1.173	150,144
17	0,6795	0,78	1,148	146.944
18	1,5225	1,725	1,132	144,896
19	2,5345	2,81	1.108	141,824
20	4,3183	4,72	1,093	139,904
21	6,6349	7,16	1,079	138,112

Paraldeide P. M. = 132

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
22	0,2538	0,285	1,083	142,956
23	1,4026	1,51	1,076	142,032
24	2,6210	2,84	1,083	142,956
25	3,1722	3,43	1,081	142,692
26	3,5739	3,87	1,082	142,824
27	4,1379	4,44	1,073	141,636
28	5,6857	5,98	1,051	138,732
29	6,0321	6,40	1,060	139,920

Ossalato d'etile P.M. = 114.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
30	0,8039	0,82	1,020	116,280
31	1,5262	1,545	1,012	115,268
32	2,5326	2,54	1,002	114,228
33	3,3256	3,35	1,007	114,798
34	4,4093	4,39	0.995	118,430
35	5,4974	5,46	0,993	113,202
36	6,2565	6,20	0,990	112,860
37	7,6270	7,68	1,006	114,684

Tiofene P. M. = 84.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
38	0,2915	0,51	1,749	146,910
39	1,0018	1,695	1,691	142,004
40	2,3127	3,805	1,645	188,180
41	2,8727	4,68	1,628	136,752
42	3,3349	5,34	1,601	134,484
43	4,2624	6,74	1,581	132,804
44	5,4856	8,48	1,545	129,780

Cloroformio P. M. = 120.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
45	0,1156	0,14	1,211	145,320
46	0,4408	0.47	1,068	128,16
47	1,7928	1,89	1,054	126,48
48	3,0534	3,10	1,015	121,80
49	4,2092	4,185	0,994	119,28
50	4,9495	4,815	0,972	116,64
51	5,5981	5,36	0,957	114,84
52	6,1207	5,765	0,941	112,92
58	6,8636	6,86	0,926	111,52

II. Acidi.

Acido acetico P. M. = 60.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coeificiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
54	0,2240	0,28	1,250	92,50
55	0,8210	0,945	1,151	85,175
56	1,9405	2,08	1,077	79,698
57	8,1581	3,125	0,991	73,334
58	4,9923	4,585	0,918	55,080
59	5,3711	4,84	0,901	54,060
60	6,0743	5,32	0,875	52,500
61	6,4929	5,58	0,859	51,540
62	7,4944	6,185	0,825	49,500

Acido isobutirrico P. M. = 88.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coeificiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
63	0,6924	0,695	1,002	88,176
64	1,5792	1,265	0,801	70,488
65	2,7539	2,07	0,751	66,088
66	4,0937	2,90	0,708	62,304
67	5,2204	3,66	0,701	61,688
68	6,6034	4,43	0,670	58,960
69	7,4497	4,83	0,648	57,024
70	8,3528	5,32	0,636	55,968
71	11,2364	6,76	0,601	52,888

III. Fenoli.

Fenol P. M. = 94.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coeificiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
72	0,1987	0,28	1,459	137,146
73	0,6016	0,775	1,288	121,072

N. d'ordino	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
74	1,1596	1,345	1,159	108,946
75	2,0698	2,04	0,985	93,590
76	8 1519	2,69	0,853	80,182
77	8,6155	2,92	0,807	75,858
78	4,1018	8,15	0,770	72,380
79	4,6432	3,40	0,734	68,996
80	5,3482	3,72	0,695	65,330
81	7,9757	4,78	0,599	56,306
82	9,1087	5,20	0,570	53,58

Timol P. M. = 150.

83	0,1913	0,18	0,940	141,00
84	0,6833	0,62	0,907	136,05
85	1,2577	1,10	0,874	131,10
86	2.1183	1,76	0,830	124,501
87	2,7428	2,21	0,805	120,75
88	3,5566	2,74	0,770	115,50
89	4,5852	3,34	0,728	109,26
90	5,9726	4,10	0,686	102,90
91	7,9647	5,06	0,635	95,25
92	10,1607	6,00	0,590	88,50

IV. Alcoli,

Etilalcool P. M. = 46.

93	0,1203	0,31	2,576	118,496
94	0,4181	1,03	2,464	113,344
95	0,8331	1,685	2,022	93,012

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
96	1,3222	2,245	1,697	78,062
97	1,9382	2,705	1,395	67,070
98	2,8577	3,23	1,130	51,980
99	4,9918	4,065	0,814	37,444
.100	6,0976	4,41	0,723	30,158
101	7,4723	4,75	0,635	29,210
102	9,6242	5,235	0,543	24,978
103	11,8716	5,42	0,456	21,076
104	15,8477	5,95	0,353	16,238
Trimetil-carbinol P. M. = 74.				
105	0,1785	0.32	1,792	132,608
106	0,5882	1,00	1,700	125,800
107	1,1949	1,59	1,330	98,420
108	2,2179	2,78	1,253	92,722
109	3,8275	3,925	1,025	75,650
110	5,4871	4,70	0,854	63,196
111	6,0642	4,95	0,801	59,274
112	7,0688	5,345	0,756	55,944
113	7,3592	5,425	0,737	54,438
114	8,3510	5,60	0,670	49,580
Alcol benzilico P. M. = 108.				
115	0,4441	0,56	1,283	138,564
116	0,9067	1,055	1,163	125,604
117	1,5745	1,65	1,047	113,076
118	2,5133	2,32	0,928	99,684

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
119	3,9513	3,16	0,799	86,292
120	4,8184	3,59	0,745	80,460
121	6,0183	4,18	0,694	74,952
122	7,5291	4,86	0,645	69,660
123	9,7272	5,80	0,596	64,380
124	12,5139	7,04	0,562	60,696

Etere bimetilico della glicerina P. M. = 120.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
125	0,2993	0,34	1,135	136,200
126	0,8487	0,94	1,119	134,280
127	1,6951	1,79	1,055	126,600
128	2,7464	2,76	1,004	120,480
129	4,0975	4,01	0,978	117,360
130	5,4025	5,14	0,951	113,120
131	6,2142	5,825	0,937	112,44
132	7,0903	6,54	0,922	110,64
133	8,1348	7,53	0,925	111,000

V. Alcaloidi.

Anilina P. M. = 93.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
134	0,2021	0,35	1,650	153,450
135	0,7672	1,225	1,596	148,428
136	1,6470	2,52	1,630	142,290
137	3,0787	4,58	1,487	138,291
138	3,4079	4,99	1,464	136,152
139	3,9527	5,70	1,442	134,106
140	4,6002	6,46	1,404	130,572
141	0,8933	7,30	1,491	132,363

Dimetilanilina P. M. = 121

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
142	0,7438	0,89	1,196	144,716
143	1,2692	1,52	1,197	144,837
144	1,7478	2,13	1,211	146,531
145	2,3771	2,88	1,215	147,015
146	3,1379	3,75	1,193	144,353
147	4,4031	5,30	1,203	145,563
148	5,4193	6,42	1,184	142,264

Chinolina P. M. = 129.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
149	0,3919	0,485	1,237	159,573
150	1,2774	1,49	1,166	150,573
151	2,4824	3,18	1,123	144,867
152	3,4754	3,88	1,116	143,964
153	4,5224	5,11	1,129	145,641
154	5,5309	6,18	1,118	144,222
155	6,4594	7,26	1,123	144,867

Piridina P. M. = 79.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
156	0,5349	0,35	0,6541	51,673
157	1,0324	1,205	1,1671	92,200
158	1,5062	2,04	1,3516	106,776
159	2,2245	3,31	1,4879	117,524
160	2,7535	4,24	1,5390	121,581
161	3,6858	5,78	1,589	125,531
162	4,0984	6,58	1,605	126,795
163	4,3058	7,06	1,639	129,481

Dall'esame di questi risultati si scorge che il bromoformio come solvente nelle ricerche crioscopiche si comporta in modo corrispondente alla benzina studiata da釣Paternò [1] ed al paraxilene studiato da Paternò e Montermartini [2], almeno nei casi più generali; difatti :

1° Hanno un comportamento che può dirsi normale la benzina; la naftalina, il paraxilene, la paraldeide, il tiofene, il cloroformio; l'ossalato di etile fa eccezione, e dà un abbassamento molecolare molto al di sotto del normale, ma che si mantiene notevolmente costante col variare la concentrazione; lo stesso fenomeno del resto lo presenta pure sciolto nel paraxilene; difatti in questo solvente, per concentrazioni che variano da 0,657 a 7,619 $^0/_0$, l'abbassamento molecolare varia tra 40,00 e 39,57 [3] e nel bromoformio per concentrazioni comprese tra 0,8039 e 7 7,6270 $^0/_0$ l'abbassamento si mantiene tra 115 e 113 circa; il comportamento nella benzina non può considerarsi del tutto diverso, secondo le esperienze di Auwers [4]. Il tiofene che nella benzina si comporta in modo anomalo, nel bromoformio invece si comporta normalmente corrispondentemente a ciò che avviene nel paraxilene.

2° Di acidi non ne abbiamo studiato che due, l'acetico e l'isobutirrico, ed i valori ottenuti che oscillano con molta approssimazione attorno alla metà dei normali, non lasciano dubbio, che anche gli acidi si comportino col bromoformio come con la benzina ed il paraxilene.

3° Per i due fenoli studiati l'analogia con la benzina ed il paraxilene non potrebbe essere più completa. Per il fenol comune già in soluzioni diluite si ha un abbassamento molecolare molto inferiore al normale, e questo valore si riduce a meno della metà per concentrazioni poco superiori al 4 $^0/_0$. Pel timol l'anomalia è meno pronunziata ed in soluzioni diluite si hanno valori pressochè normali e che decrescono molto più lentamente aumentando la concentrazione.

4° Il comportamento degli alcooli corrisponde completamente a quello nella benzina e nel paraxilene. In soluzioni diluite si hanno

(1) Gazzetta chimica, XIX, 640.
(2) Gazzetta chimica, XXIV, 2.
(3) Paternò e Montemartini, locu citato.
(4) Zeit. f. phys. Chemie, t. XII, 693.

valori normali o quasi, ma questi per l' abbassamento molecolare decrescono rapidamente col crescere la concentrazione sino ad essere molto piccoli per concentrazioni che di poco superano il 10 %; nè il fenomeno caratteristico dei composti a funzione alcoolica si limita ai primi termini.

5° Quanto agli alcaloidi, ci comportano in modo affatto normale la dimetilanilina e la chinolina; per l'anilina l'andamento del fenomeno è normale in soluzioni diluite ma aumentando la concentrazione i valori dell'abbassamento molecolare decrescono, come avviene per soluzioni nella benzina e nel paraxilene.

Strano è il comportamento della piridina, ma su questo ci proponiamo di ritornare fra breve.

Dalle nostre esperienze, benchè non sieno numerosissime, ci sembra risulti in modo evidente, che il bromoformio, come solvente nelle ricerche crioscopiche, si comporti con le sostanze di varia funzione chimica, esattamente come la benzina ed il paraxilene. Altre conclusioni d'ordine generale, non ci pare potere per ora trarre dalle nostre esperienze; solo diremo che queste ci sembra confermino quanto ha recentemente affermato il prof. Paternò, che cioè, nelle anomalie alla legge di Raoult bisogna tener molto conto della funzione chimica oltrè dell'analogia di costituzione e dell'isomorfismo tra sostanza sciolta e solvente; nel bromoformio si comportano in modo anormale quelle sostanze che dànno valori anormali nella benzina e nel paraxilene; mentre il cloroformio che ha con essi così stretta relazione di costituzione si comporta normalmente.

La costante da scegliersi come abbassamento molecolare del bromoformio non abbiamo potuto calcolarla con la formola di van't Hoff, non essendo noto il calore latente di fusione.

Sciogliendo tra le esperienze fatte quelle relative a sostanze che hanno un comportamento più regolare, e tenendo conto dei dati forniti da soluzioni nelle quali l'abbassamento termometrico è compreso tra 0°,5 e 4° si hanno le seguenti medie :

Paraldeide (22-23-24-25-26)	142,62
Benzina (2-3)	142,45
Naftalina (10-11-12)	144,45
Paraxilene (17-18-19)	145,37

Tiofene (38-39-40)	142,36
Anilina (135-136)	145,46
Dimetilanilina (142-143-144-145-146) .	145,61
Chinolina (150-151-152)	146,41
di cui la media generale è	144,35

e crediamo quindi che come costante dell'abbassamento molecolare si possa scegliere il numero 144.

Con la regola di Raoult, che una molecola di una sostanza qualunque sciolta in 100 molecole di un solvente qualunque produce nel punto di congelamento del solvente un abbassamento costante di $0^0,62$ si calcola il valore 156,86.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Ricerche su alcuni cementi italiani ed esteri;

nota di G. ODDO ed E. MANZELLA.

(*Giunta il 15 giugno 1895*).

Lo sviluppo rapido che ha preso in questi ultimi tempi dapertutto l'industria dei cementi e l'importanza straordinaria che vanno acquistando tali prodotti per gli usi più svariati, ci ha spinto a studiare comparativamente i cementi che si fabbricano in Italia e quelli che si fabbricano in altre nazioni.

A questo scopo ci siamo rivolti alle più reputate fabbriche dell'Italia e dell'estero per mezzo di una circolare, nella quale, oltre a domandare i campioni dei migliori prodotti da esse preparati, accennammo lo scopo di tale richiesta e il desiderio di avere materiali freschi, in recipienti impermeabili all'umidità.

Risposero gentilmento al nostro invito e ci fecero tenere i campioni di cementi che riportiamo le seguenti case

d'Italia:

1° Marchino e C., Casalmonferrato.
- 1° Cemento idraulico a lenta presa.
- 2° Cemento a rapida presa.

Fabbrica	Cementi
2° Fabbrica di calce e cemento di Casalmonferrato.	3° Cemento Portland 1ª qualita extra.
3° Società anonima Casalmonferrato.	4° Cemento Portland 1ª qualità, marca A. 5° Cemento Portland 2ª qualità. 6° Cemento a pronta presa.
4° Filippo Gavelli, Modigliana, Toscana.	7° Cemento Portland a lenta presa. 8° Cemento romano a rapidissima presa.
di Germania:	
5° Dyckerhoff und Söhne Amöneburg bei Biebrich.	9° Cemento Portland.
6° Schifferdecker und Söhne, Heidelberg.	10° Cemento Portland a lenta presa. 11° Cemento Portland a rapida.
7° Mannheimer Porland-Cement Fabrik, Weisenan bei Mainz.	12° Cemento Portland.
di Fiancia:	
8° Pelloux Père et Fils et C.ie Valbonnais, Grenoble.	13° Cemento Portland a lenta presa. 14° Cemento Porland a lentissima presa.

Anche la fabbrica di calce idraulica e cementi di Xaccone Fornero e C. di Casale ci spedì i suoi prodotti; ma essi ci arrivarono quando le ricerche sugli altri cementi erano stati incominciate da circa un mese, e fummo perciò costretti a trascurarli. A tutti i proprietarii di queste fabbriche porgiamo i nostri migliori ringraziamenti.

I cementi appena ricevuti venivano conservati dentro larghe bocce di vetro a turacciolo bene smerigliato, per ripararli dall'azione dell'aria.

I. Prove di resistenza.

Le prove di resistenza nei cementi servono a stabilire il valore costruttivo del materiale. Esse sono prova di resistenza alla trazione, alla pressione, alla flessione, allo sfregamento etc.

Lo scopo del nostro lavoro non ci permette di occuparci dell'importanza tecnica di ciascuna di queste prove e dei mezzi che si sono investigati per determinarle col massimo rigore possibile; diremo soltanto che le prove alla compressione hanno, industrialmente parlando, importanza maggiore, come quelle che sottopongono il materiale agli stessi sforzi ai quali nelle applicazioni il cemento viene ordinariamente sottoposto.

Le norme germaniche, che costituiscono una specie di capitolato ufficiale per l'industria dei cementi, dicono semplicemente: " Siccome in pratica si desidera specialmente che i cementi oppongano resistenza alla pressione, si dovrà ritenere decisiva la prova che si fonda su tale determinazione ".

Per questa ragione, volendo avere un dato fisico che potesse servire come termine di paragone tra i diversi prodotti, ci siamo limitati a stabilire la loro resistenza alla pressione.

Per evitare lo studio di tutte le cause che potessero influire sulla resistenza (acqua comune, sabbia etc.) preparammo i cubi di prova, due per ogni campione, servendoci di stampi di latta e manipolando mediante una cazzuola l'impasto su una lastra di marmo con acqua distillata.

Questi cubi furono lasciati all'aria alla temperatura dell'ambiente.

Era nostro desiderio di sottoporre alla prova i cubi, tutti alla stessa epoca della loro preparazione; ciò non ci fu possibile, non disponendo di un apparecchio spedito, ma di una grossa leva con la quale s'impiegava molto tempo per ogni determinazione e che era, per giunta, spesso occupata in altre esperienze. Un altro inconveniente si ebbe nel non poter usare una leva meno potente: i cementi a rapida presa non resistettero, meno uno, alla pressione della sola leva.

È consigliato dalla pratica e sancito in quasi tutte le norme che le nazioni estere hanno stabilito per regolare l'industria cementizia [1], di non provocare la rottura nei cubi di prova in un

[1] Mentre in molte nazioni estere come la Germania, l'Austria, la Francia, la Svizzera, la Russia (Wagner-Fischer, Jahresberichte der Technologische Chemie 1886, 572; 1887, 819 e 840; 1889, 843; 1890, 775; 1891, 648 e 805) sono state stabilite delle norme ufficiali che regolano l' industria cementizia e sono stati fissati anche dei limiti di tolleranza per la

cemento prima dei 28 giorni dalla preparazione: un tempo minore non è, in generale, sufficiente per giudicare della forza coesiva del materiale.

Si è stabilito anche un periodo di tempo entro cui si può effettuare la rottura, che varia da 4 a 12 settimane e noi ci siamo attenuti a questo periodo. Si consiglia ancora di ripetere le prove dopo l'anno, e noi le abbiamo ripetute dopo otto mesi coi cubetti preparati contemporaneamente ai primi.

presenza nei cementi di alcuni materiali nocivi come la magnesia, il gesso, i sali alcalini etc.; in Italia, per quanto noi sappiamo, nulla è stato fatto di simile. Questa trascuranza mentre può arrecare detrimento all'industria, che vanta da noi dei prodotti veramente eccellenti, lascia a discrezione degl'impresari di lavori idraulici di scegliere dei cementi che pur non presentando per l'uso le necessarie garanzie, si possan acquistare a buon patto. Noi ci auguriamo che il nostro Governo vorrà volgere presto la sua attenzione su questa importante questione.

Diamo nei quadri che seguono i risultati di resistenza ottenuti:

Numero	Cementi	Proporzioni dell'impasto		Data della preparazione	Data della esperienza	giorni trascorsi	Dimensioni dei cubi di prova in mm.	Resistenza in Kg. per mm.²
		Cemento	Acqua					
1	Cemento idr. lenta Marchino	400	110	2 marzo 1894	11 aprile 1894	40	49,50×50×49	3,17
2	Cemento Portl. 1ª qual. fabbrica Casale.	500	126	5 „ „	27 „ „	53	48×48,50×47,50	5,03
3	Com. Portl. 1ª qualità Società Anonima.	500	120	„	30 „ „	56	48,50×49×48	5,77
4	Com. Portl. 2ª qualità Società Anonima.	500	126	„	28 „ „	54	47×48×47	2,95
5	Cem. Portl. Gavelli.	500	124	7 „ „	24 „ „	48	49,50×49,50×45	2,15
6	Cem. Portl. Dyckerhoff.	500	140	„	13 „ „	37	48×48×50	4,03
7	Cem. Portl. Schifferdecker.	500	120	„	14 „ „	38	49,50×47,50×46	3,61
8	Cem. Portl. Mannheimer.	500	154	„	12 „ „	36	47×47,50×48	3,[illegible]7
9	Com. Portl. lenta presa Pelloux	500	138	„	25 „ „	49	48×49×48	2,24
10	Cem. Portl. lentissima presa Pelloux.	500	145	„	26 „ „	50	48,50×48×50	2,43
11	Com. a rapida presa Marchino.	500	245	„	5 mag. 1894	59	49,50×49,50×46	Si schiaccia con carico infer. a 2.
12	Cem. a pronta presa Società Anonima.	500	270	„	8 „ „	62	49×49×48,50	Idem
13	Com. romano Gavelli.	500	250	„	2 „ „	56	48×50×48,50	Idem
14	Cem. Portl. a rapida presa Schifferdecker.	500	150	5 „ „	4 „ „	60	48,50×49,50×50	2,15

Le proporzioni dell'impasto e la data della preparazione sono identiche a quelle della prima tavola.

Numero	Cementi	Data della esperienza	Giorni trascorsi	Dimensioni dei cubi di prova	Resistenza in Kg. per mm.²
1	Cemento idr. lenta Marchino	6 dic. 1894	279	49×49,50×49,50	3,91
2	Cem. Portl. 1ª qual. fabbrica di Casale.	7 „ „	277	48×50,50×49,50	5,66
3	Cem. Portl. 1ª qualità Società Anonima.	„	„	50×50×50	5,57
4	Cem. Portl. 2ª qual. Società Anonima.	8 „ „	278	48×50×51	2,59
5	Cem Portl. Gavelli.	5 „ „	277	49×50×50	2,57
6	Cem. Portl. Dyckerhoff.	4 „ „	278	50×51×50	4,08
7	Cem. Portl. Schifferdecker	„	278	49×51×50	3,71
8	Cem. Portl. Mannheimer.	10 „ „	284	46,50×48×47	3,97
9	Cem. Portl. lenta presa Pelloux.	5 „ „	279	49,50×50×51	2,96
10	Cem. Portl. lentissima presa Pelloux.	„	279	48×49×50,50	2,33
11	Cem. a rapida presa Marchino.	—	—	—	Si schiacciano con carico infer. a 2.
12	Cem. a pronta presa Società Anonima.	—	—	—	
13	Cem. romano Gavelli.	—	—	—	
14	Cem. Portl. a rapida presa Schifferdecker.	10 „ „	280	48,50×50×50	2,41

Queste esperienze furono eseguite nel Gabinetto di costruzioni della R. Scuola di Applicazione. Al chiarissimo prof. Giovanni Salemi-Pace e al suo assistente ing. Antonino La Manna porgiamo i nostri più sentiti ringraziamenti.

Questi risultati provano ancora una volta come i prodotti nazionali possano benissimo competere con quelli esteri, spesso senza ragione preferiti nelle costruzioni.

I cementi di Casale Monferrato, di buona qualità, hanno da soli

una resistenza da potersi paragonare ai migliori materiali naturali impiegati nelle costruzioni, come si può rilevare dalla seguente tavola:

Materiale	Resistenze per mm.²
Gesso impastato con acqua . . .	0,30—0,50
Tufi teneri	0,50—1,50
Mattoni	1,00—3,00
Tufi compatti	1,50—3,00
Cemento Portland Casale Monferrato	2,15—5,77
Calcare compatto.	3,00—6,00

Però non sempre si dà il caso in cui il cemento s'impiega da solo. Ordinariamente esso viene corretto con la sabbia in proporzione di 1 : 1 : 2 : 3, il che diminuisce la resistenza nel rapporto di 1 : $^1/_2$: $^1/_4$: $^1/_5$.

II. Composizione centesimale dei cementi.

Lo studio della composizione centesimale dei cementi può fornirci criteri sufficienti per dare un esatto giudizio della natura e della bontà di un prodotto idraulico?

È questa una questione che si è a lungo agitata, e noi abbiamo creduto di fare opera utile aggiungendo alle numerose analisi che si sono finora pubblicate, quelle dei prodotti dei quali abbiamo potuto disporre.

I metodi che abbiamo adottati sono quelli consigliati dai migliori trattatisti (Fresenius, Classen etc.). Esporremo quindi semplicemente le poche osservazioni e qualche modificazione che ci è capitata di fare nel corso delle nostre analisi [1].

Perdita al fuoco. — Gr. 5 circa di cemento furono arroventati sino a costanza di peso. La perdita può essere considerata come

(1) Porgiamo i nostri sentiti ringraziamenti all'egregio giovano laureando E. Ceraulo per l'aiuto che ci ha apprestato nel corso di queste analisi.

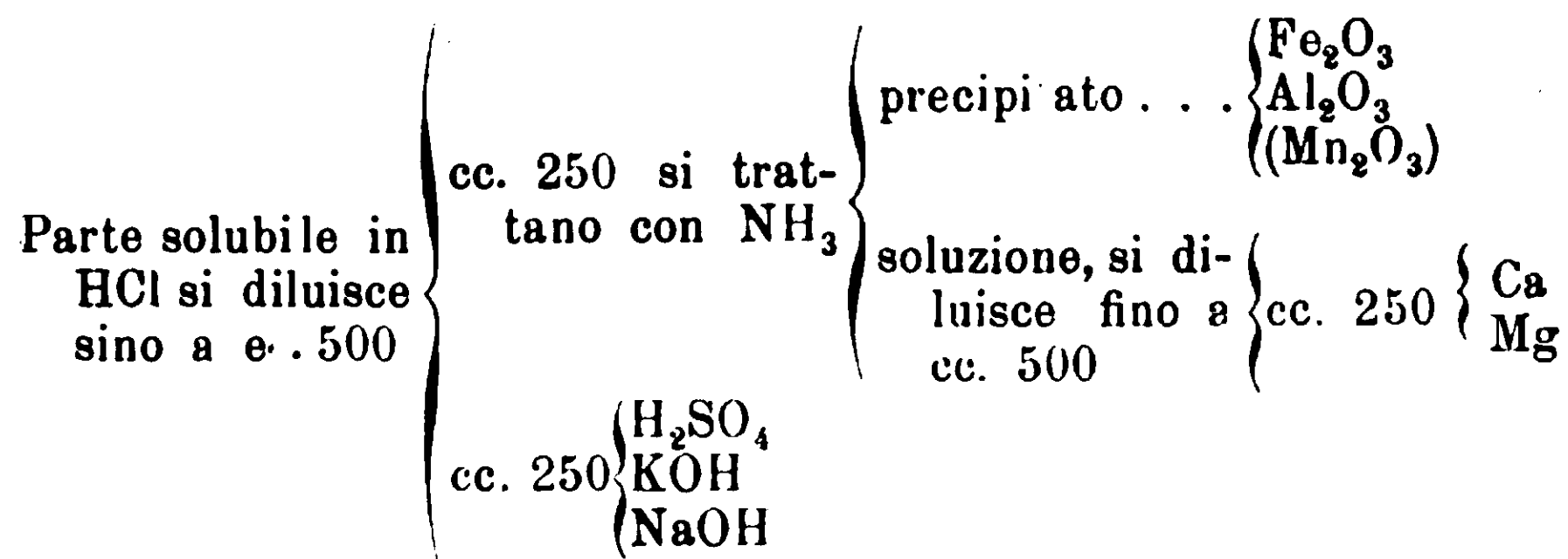
acqua e anidride carbonica, proveniente dai carbonati facilmente decomponibili, poichè le sostanze organiche e gli altri corpi volatili accidentali sono ordinariamente in quantità trascurabile.

Determinazione dell'anidride carbonica. — Per questa determinazione nessuno dei numerosi apparecchini soffiati proposti da Fresenius, Will, Mohr, Geissler, Rose etc. si prestano nel nostro caso, poichè, essendo piccolissima la quantità di anidride carbonica che si riscontra nei cementi freschi, è necessario adoperare una grande quantità di materiale por non incorrere in errore.

Abbiamo invece fatto uso dell' apparecchio descritto da Fresenius ([1]), ma l'abbiamo semplificato e reso adatto ad una lunga serie di esperienze nel seguonte modo : ai due tubi *i* e *k* a cloruro di calcio abbiamo sostituito un tubo ad U (con due bolle) da combustione, che conteneva nella curvatura delll' acido solforico in quantità tale da funzionare da valvola. Ai quattro tubi *m*, *n*, *o*. *p*, che servono per raccogliere l' anidride carbonica, sostituimmo un solo apparecchio di Geissler da combustione, ripieno di soluzione di potassa caustica 1 : 2.

In quattordici determinazioni eseguite non sentimmo il bisogno di rinnovare nè l' acido solforico, nè il solfato di rame anidro, e inoltre, siccome la quantità di anidride carbonica contenuta nei cementi è scarsa, la soluzione di potassa del tubo di Geissler potè essere adoperata per diverse successive determinazioni. In tal modo in un giorno si possono eseguire senza difficoltà da 5 a 6 determinazioni.

Per la determinazione di tutte le altre sostanze contenute nei cementi, seguendo il consiglio di Fresenius ([2]), abbiamo usato circa gr. 5 di essi e trattati successivamente com'è indicato nello specchietto che segue :

- Parte solubile in HCl si diluisce sino a e. 500
  - cc. 250 si trattano con NH_3
    - precipitato . . . Fe_2O_3, Al_2O_3, (Mn_2O_3)
    - soluzione, si diluisce fino a cc. 500
      - cc. 250 — Ca, Mg
  - cc. 250 — H_2SO_4, KOH, NaOH

([1]) " Traité d'analyse chimique quant ", pag. 379. 1891.

([2]) " Traité d'analyse chimique quant. ", pag. 859. 1891.

Parte insolubile { SiO_2
in HCl { Sabbia e silicati insolubili.

A questo modo la sabbia si pesa in una quantità che varia da gr. 0,39 a gr. 0,11; la silice tra gr. 1,24 e gr. 0,91; l'allumina e il ferro tra gr. 0,16 e gr. 0,49; la calce tra gr. 1,06 e gr. 1,76; l'acido solforico tra gr. 0 e gr. 0,04; la potassa e la soda tra 0 e gr. 0,05.

Determinazione della sabbia e della silice. — Abbiamo seguito fedelmente il metodo descritto nei trattati d'analisi (Fresenius, Classen etc.). Dobbiamo osservare che, per quante cure siano state adoperate per trasformare la silice gelatinosa in silice insolubile, sempre piccole quantità sono passate in soluzione e ricomparvero nella determinazione dell'allumina e del ferro. Però la quantità era talmente esigua che si sarebbe potuto quasi trascurare senza incorrere in errore sensibile.

Col trattamento con acido fluoridrico ci assicurammo, volta per volta, della purezza della silice ottenuta.

Determinazione dei sesquiossidi di allumina e di ferro. — Determinammo l'allumina e il ferro allo stato di sesquiossidi e poscia dosammo volumetricamente il ferro. Intorno a quest'ultimo dosamento molti autori consigliano di usare una soluzione titolata di permanganato potassico. Noi cominciammo col tentare questo metodo, però lo abbiamo dovuto abbandonare perchè la riduzione in sale ferroso è lunga e non sempre lo zinco che si adopera, per quanto come puro sia dato dalle fabbriche, è veramente esente di ferro. Preferimmo di adottare invece il processo inverso, fondato sulla riduzione del sale ferrico mediante una soluzione titolata di iposolfito sodico e jodio. Nell'applicarlo non incontrammo alcun inconveniente, lo constatammo molto spedito e capace di dare risultati molto soddisfacenti.

Nel quadro che segue riportiamo i risultati delle nostre analisi:

Numero	Cementi	H_2O	CO_2	Sabbia	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2SO_4	KOH	NOH
1	Cem. idr. a lenta Marchino	0,92	0,50	2,50	28,00	10,00	1,05	55,15	1,00	—	0,49	—
2	Cem. Portland 1ª qual. fabbrica Casale.	0,73	0,42	2,59	21,19	9,26	1,30	62,74	1,17	—	0,30	0,15
3	Cem. Portland 1ª qual. Società Anonima.	0,87	0,29	2,21	20,26	9,44	1,07	64,01	1,01	—	0,45	0,13
4	Cem. Portland 2ª qual. Società Anonima.	0,87	0,22	2,23	20,93	9,23	1,00	63,53	1,08	—	0,30	0,20
5	Cem. Portl. Gavelli.	0,56	0,25	2,96	20,18	8,88	1,99	64,05	0,70	—	—	—
6	Cem. Portl. Dyckerhoff.	0,71	0,26	2,84	19,37	9,91	1,60	62,36	—	2,00	0,80	0,10
7	Cem. Portl. Schifferdecker.	3,13	1,21	2,64	19,16	9,00	2,10	60,04	0,86	0,50	0,90	0,30
8	Cem. Portl. Mennheimer.	0,80	0,40	5,27	21,00	8,15	1,80	61,00	0,72	0,60	—	—
9	Cem. Portl. a lenta presa Pelloux	1,75	1,34	2,49	20,15	9,95	1,58	57,96	1,97	2,50	0,30	0,25
10	Cem. Portl. a lentissima presa Pelloux.	1,56	1,65	3,05	21,90	9,87	1,69	56,64	1,83	1,07	0,35	0,30
11	Cem. a rapida presa Marchino.	3,10	2,00	1,86	23,75	9,01	1,14	56,31	—	2,10	0,20	0,22
12	Cem. a pronta presa Società Anonima.	1,56	0,77	3,50	21,09	10,41	1,02	60,69	—	—	0,60	0,08
13	Cem. romano Gavelli.	1,99	1,34	3,95	23,76	10,06	1,08	55,92	0,80	—	0,50	0,30
14	Cem. Portl. a rapida presa Schifferdecker.	2,44	1,30	4,42	19,33	10,20	2,00	57,85	1,00	1,00	—	—

Da questi risultati riesce evidente che nella composizione centesimale dei cementi italiani ed esteri non esistono notevoli differenze. Faremo soltanto rilevare che tutti i cementi italiani a pronta presa, eccettuato quello di Marchino, che ha una composizione centesimale del tutto speciale, contengono circa l'1 % di calce in più dei cementi esteri. Faremo osservare inoltre, poichè ciò depone per la bonta dei prodotti, che la quantità di magnesia, di acido solforico o di alcali che contengono o è trascurabile o è molto lontana dai limiti di tolleranza.

Mostreremo viceversa in un altro lavoro che i cementi italiani e quelli esteri si comportano diversamente rispetto ad un reattivo comune, sia prima che dopo la presa, e che ciò fa supporre una notevole differenza nella costituzione intima dei diversi prodotti.

Intanto per ora di questi risultati di analisi così concordanti, noi possiamo trarre profitto per stabilire in quale rapporto stanno nei cementi le basi e gli acidi.

A questo scopo calcolando i valori medi per i cementi a lenta e per quelli a rapida presa si ha:

CaO	a lenta	61,14
	a rapida	57,67
MgO	a lenta	1,05
	a rapida	0,90
SiO_2	a lenta	20,94
	a rapida	21,97
Al_2O_3	a lenta	9,26
	a rapida	9,91
Fe_2O_3	a lenta	1,50
	a rapida	1,46

Dividendo questi valori per l'equivalente di ogni composto e mettendo a numeratore i quozienti ottenuti per la CaO e la MgO e a denominatore quelli della SiO_2, dell' Al_2O_3 e Fe_2O_3 (trascurando gli alcali, l'acido solforico e l'acido carbonico che nei cementi si trovano presso a poco in tale quantità da neutralizzarsi), si ricava per i cementi a lenta presa:

$$\frac{CaO\ 2,183 + MgO\ 0,052}{SiO_2\ \ 0,070 + Al_2O_3\ \ 0,182 + Fe_2O_3\ \ 0,019} = \frac{CaO(MgO)\ 2,235}{SiO_2(M_2O_2)\ 0,901} = 2,481$$

per i cementi a rapida presa:

$$\frac{CaO\ 2,060 + MgO\ 0,045}{SiO_2\ 0,0732 + Al_2O_3\ 0,194 + Fe_2O_3\ 0,019} = \frac{CaO(MgO)\ 2,105}{SiO_2(M_2O_3)\ 0,945} = 2,227$$

Questi risultati non ci sembrano privi d'interesse. Anzitutto essi mostrano una certa differenza nei cementi a lenta e a rapida presa. Inoltre se si ammette che prima o dopo la presa ci sia la tendenza alla formazione di sali neutri, i cementi sono capaci di fornire più della metà di basi libere.

Ricavati poi come sono da un discreto numero di analisi dimostrano che valore troppo elevato si diede da Le Chatelier a questo rapporto nelle due formole (1).

$$1^\circ \quad \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 3,16$$

$$2^\circ \quad \frac{CaO + MgO}{SiO_2 - (Al_2O_3 + Fe_2O_3)} = 4,41$$

che differiscono, come si vede, nel ritenere che Al_2O_3 e Fe_2O_3 possano funzionare da acidi o da basi.

E viceversa valore troppo basso fu assegnato a tale rapporto nelle norme russe (2)

$$\frac{CaO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,7 \text{ sino a } 2,2.$$

Nella pratica difatti si fa uso di rapporti che molto si avvicinano a quelli da noi ricavati, poichè raramente si oltrepassa il 2,50 (3) nella preparazione dei miscugli artificiali.

Palormo. Istituto Chimico dell'Università.

---

(1) Fischer, Jahr. d. tech. Chemie 1892, 658 e 667.

(2) " " " 1892, 648.

(3) " " " 1892, 667.

Ricerche sui fenomeni che avvengono durante la presa dei cementi;

nota di G. ODDO ed E. MANZELLA.

(*Giunta il 15 giugno 1895*).

Mentre l'importante osservazione fatta da I. Smeaton nel 1756, che nella cottura dei calcari argillosi si formano materiali idraulici, e la discussione che ne seguì sulle cause che determinano tale idraulicità, alla quale presero parte Descotil, Bergmann, Guyton Morveau, Saussure, Vicat ed altri, condusse agli importanti successi industriali della preparazione del cemento romano [1] e del cemento Portland [2], può asserirsi viceversa che la discussione sui fenomeni che avvengono durante la presa, sebbene sia stata molto lunga e spesso molto vivace, non solo resta tuttavia ben lungi dall'essere in alcun modo definita, ma scarsa utilità pratica ha arrecato per il progresso dell'industria cementizia.

Ciò non deve arrecare meraviglia, poichè grandi sono le difficoltà che si presentano per risolvere tale questione, che è intimamente legata a quella della conoscenza della costituzione chimica dei varii composti che si trovano in questi miscugli che costituiscono i cementi.

Le varie ipotesi che sono state emesse si possono raggruppare in queste due principali:

1° Sostengono alcuni che la presa dei cementi avvenga per semplice processo di idratazione di alcuni sali che si formano durante la cottura dei calcari argillosi, o dei miscugli artificiali di carbonato di calcio e argilla, come per il gesso.

2° Altri invece credono che avvenga per la combinazione, a contatto dell'acqua, della silice, dell'allumina, del sesquiossido di ferro, della calce, della magnesia ecc. che nei cementi freschi si devono trovare completamente o in parte allo stato libero.

Autore della prima ipotesi è Vicat sin dal 1818, della seconda Fuchs sin dal 1833 [3].

(1) Fu eseguita la prima volta da Iames Parker nel 1796.

(2) Fu preparato da I. Aspdin nel 1824.

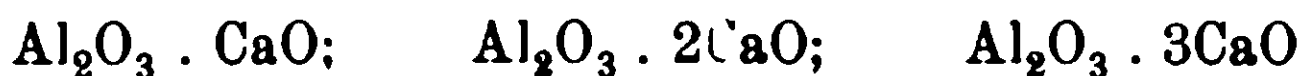
(3) Poggend. Annal. XXVII, 591; Jahresb. der Chemie, 1835, 154.

La seconda ipotesi ebbe da principio maggior numero di sostenitori, tra i quali vanno ricordati Pettenkofer che nel 1849 l'estese al cemento Portland che frattanto si conobbe, Feichtinger che nel 1858 [1] la sostenne con ardore sebbene non sempre con felici argomentazioni; Winkler [2] che nello stesso tempo, polemizzando con Feichtinger, l' ammise soltanto per il cemento romano e per la calce idraulica, mentre per il Portland ritenne che non contenesse della calce libera, bensì dei silicati polibasici che a contatto con l'acqua si disgregano cedendo della calce; Michaelis [3] che nel 1867 con finezza di osservazioni accettò la distinzione fatta da Winkler, ma ammise per il Portland un semplice processo di idratazione; Schulatschenko ed altri.

L' ipotesi di Vicat in un tempo relativamente più recente ha ricevuto viceversa delle conferme sperimentali, sebbene esse non possano ritenersi come decisive.

Si è discusso però sulla natura dei sali che esistono nei cementi cotti e sono capaci dell'idratarsi di determinare la presa.

Mentre Vicat [4] ammise che ciò fosse dovuto ad un silicato doppio di alluminio e di calcio, Rivot e Chatoney [5] nel 1856 l'attribuirono ad un alluminato tricalcico $Al_2O_3 . 3CaO$ e ad un silicato $SiO_3 . 3CaO$, capaci di assorbire ciascuno 6 molecole di acqua e di far presa. Conformemente a questa ipotesi Fremy [6] nel 1865 dimostrava che i sali:

$$Al_2O_3 . CaO; \quad Al_2O_3 . 2CaO; \quad Al_2O_3 . 3CaO$$

sono capaci di far presa con l'acqua e ne ammise pure l'esistenza nei cementi; mentre Heldt [7] nello stesso anno oltre a confermare questo fatto, studiando diversi silicati di calcio da lui preparati sinteticamente, riusciva a dimostrare che soltanto il composto:

$$3CaO . 2SiO_3$$

[1] Dingl. Pol. Jour. CLXXIV, 483 e seg.; Jahresb. der Chemie, 1864, 770.
[2] Dingl. Pol. Jour. CLXXV, 208; Wagner Jahresb. 1865, 337 e seg.
[3] Jour. für prach. Ch. **100**, 257; Wagner, Jahresb. 1880, 506.
[4] Journ. für pr. Ch. XXVI, 418.
[5] Comp. Rend. 1856, I, pag. 1119.
[6] Comp. Rend. LX, 993; LXVII, 1205.
[7] Jour. für pr. Ch. XCIV, 129, 202.

fa presa con l'acqua trasformandosi in

$$3SiO_2 \,.\, 5CaO + 5H_2O$$

e ammise che questo fosse il composto attivo di tutte le malte idrauliche.

Le Chatelier (1) finalmente, studiando il comportamento al microscopio polarizzatore dei tagli sottili di cemento Portland indurito, credette potervi dimostrare l'esistenza dell'alluminato tricalcico di Fremy e del silicato di Heldt.

Ipotesi di altra natura frattanto sono state emesse e noi citeremo brevemente che Knapp (2) ritenne che la presa delle malte idrauliche sia dovuta all'azione simultanea di processi chimici e meccanici, rievocando un'antica idea di Cheuvreul che la presa fosse dovuta esclusivamente ad un fenomeno di capillarità. Questa ipotesi fu però combattuta recentemente da W. Ostwald ed E. Blank (3) con dati termochimici.

Con questi brevi cenni storici crediamo di aver potuto far rilevare come coi metodi di analisi di cui finora disponiamo non si sia riuscito non solo a risolvere, ma neanche a mettere un po' di luce nella questione, e con le ricerche di sintesi nemmeno si abbia raggiunto tale scopo, poichè non si son potuti isolare i composti contenuti nei cementi per identificarli con quelli preparati per sintesi.

Desiderando quindi di coltivare anche noi questo campo sperimentale, cercammo di investigare per ora un nuovo metodo di ricerca.

In questo primo lavoro ci proponemmo di definire quale azione spiegano sopra i cementi, sia prima che dopo la presa, l'acqua e l'anidride carbonica, i due agenti principali ai quali cementi restano sottoposti in natura. Per soddisfare le esigenze del nostro metodo, invece di soluzione di anidride carbonica facemmo uso di quella di carbonato potassico.

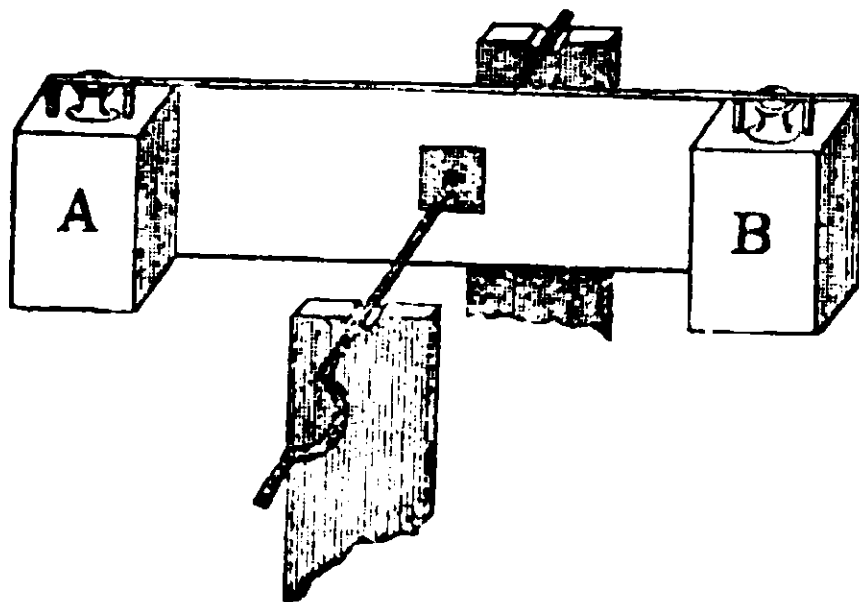
(1) Compt. Rend. **94**, 867; **96**, 715, 1056.
(2) Wagner, Jahresb. 1875, 784; 1876, 1114.
(3) Wagner, Jahresb. 1888, 689.

Sottoponemmo nelle medesime condizioni quantità equivalenti dello stesso cemento, sia prima della presa che dopo, all'azione di una soluzione titolata di carbonato potassico.

Per impiegare quantità equivalente di cemento, si determinava in quello indurito [1] la perdita al fuoco e si calcolava la quantità di prodotto che conteneva grammi 5 di calce.

La soluzione titolata del carbonato potassico conteneva disciolti sino a cc. 500 grammi 12,32 di sale, quantità calcolata per equivalenti uguali di calce e carbonato potassico. Le altre basi che entrano in piccole quantità nei cementi venivano trascurate.

Per fare svolgere la reazione per quanto più uniformemente era possibile su tutta la massa, ed evitare inoltre la presa del cemento fresco, i recipienti nei quali erano contenuti i miscugli furono sottoposti ad agitazione rapida.

A questo scopo facemmo uso di un agitatore del quale riportiamo la figura.

In ciascuna delle cassette A e B che erano esattamente equidistanti dal centro di rotazione, veniva riposta una bottiglia da un litro a turacciolo smerigliato, che conteneva il cemento e la soluzione di K_2CO_3. Per mezzo di un rapido movimento oscillatorio di circa 180^0 si determinava un brusco rimescolamento di tutta la massa. Le esperienze venivano eseguite in quest'ordine: si agitava per $^1/_2$ ora, poscia si sospendeva per 20′, per lasciare depositare la polvere

[1] Per queste esperienze abbiamo fatto uso dei cementi freschi che descrivemmo in un nostro precedente lavoro, e dei frammenti dei cubi di prova preparati per le ricerche sulla resistenza alla pressione, che avevamo conservati in fiaschi perfettamente chiusi.

in sospensione e, trascorso questo tempo, con due pipette graduate si toglievano contemporaneamente cc. 5 di ciascuna soluzione, che venivano filtrati a traverso un doppio filtro e raccolti assieme con le acque di lavaggio dei filtri.

Altri cc. 5 di ciascuna soluzione si trattavano con leggero eccesso di cloruro di bario e dopo avere riscaldato a circa 80°, si filtrava e si lavava a lungo il residuo.

Al principio dell'ora successiva si ripeteva il processo.

Nei quattro liquidi che così avevamo ogni ora si determinava l'alcalinità: nei primi due essa era dovuta al K_2CO_3 che non aveva ancora reagito, alla potassa formatasi nel doppio scambio tra il K_2CO_3 e la calce e a tracce di idrato di calce rimasta in soluzione; si trascurava pertanto quel po' di alcalinità che poteva provenire dalle piccole quantità di carbonati alcalini che quasi costantemeute si trovano nei cementi.

Questa titolazione la dicemmo *alcalinità totale della soluzione.* Siccome si adoperò come indicatore la fenolftaleina, si versava nel liquido filtrato cc. 20 di una soluzione $\frac{n}{10}$ di acido cloridrico, e dopo avere riscaldato fino quasi all'ebollizione per scacciare l'anidride carbonica si titolava con soluzione egualmente $\frac{n}{10}$ di KOH l'eccesso di acido cloridrico.

Negli altri due liquidi, nei quali si era precipitato tutto il K_2CO_3 allo stato di $BaCO_3$, l'alcalinità era dovuta alla KOH formatasi nel doppio scambio (oltre che a tracce di $Ca(OH)_2$ rimasta in soluzione) e poteva quindi considerarsi come l'indice dell'alcalinità, in basi libere, che nelle successive unità di tempo andavano acquistando i cementi. L'abbiamo perciò indicata col nome di *alcalinità dei cementi,*

Le determinazioni si eseguivano con soluzioni $\frac{n}{10}$ di acido ossalico, usando come indicatore la laccamuffa.

Nelle prime esperienze quel po' di ossalato di calce che precipitava veniva raccolto, lavato e dosato con soluzione titolata di permanganato potassico. Siccome la quantità di calce che si otteneva era piccolissima, ne trascurammo in seguito la determinazione.

Queste esperienze furono ripetute in ogni cemento per nove ore successive e senza interruzione; in ogni ora il tempo era sufficiente per compire la titolazione in corso.

Nei quadri che seguono riportiamo i risultati ottenuti. Dobbiamo fare osservare che l' alcalinità è stata riferita a grammi 100 di calce e per rendere più evidenti i risultati è stata espressa in cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido.

Cemento Portland a lenta presa, Schifferdecker und Söhne, Heidelberg.

Calce % 60,04.
Perdita al fuoco del cemento indur. 20,12 %.
Cem. impiegato { prima della presa gr. 8,827
{ dopo la presa » 10,81

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
27	355,6	44	354,4
36	354	60	343
34,8	352	63,4	347
33,6	352	63,6	357
37	351,2	64,4	354,8
48	360,8	80	350
36	362	76,4	360
41,2	360	83,2	356
42,4	360	89,4	360,06

Cemento Portland Dyckerhoff und Söhne.

Calce % 62,36.
Perdita al fuoco del cemento indur. 18,76 %.
Cem. impiegato { prima della presa gr. 8,02
{ dopo la presa » 9,87

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
36	330,60	59	329
34,60	325	73	322
38	336,60	72	333
37	334	81	332
31,20	337,	79,20	334,8
36,80	318	76	330
37,50	329	78	335
38,20	329,60	90	334
35	—	90	331

Cemento Portland Mannheimer.

Caloe % 61.
Perdita al fuoeo del oemento indurito 19,56.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,2 ; dopo la presa „ 10,02

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
40	352	55	352
39,2	339,4	57,6	335
44	341	65	336
53	340	90	340
57	339,4	92	338,8
60	344	96	344,2
50	360	79,6	352,2
52	360,4	98,2	358,2
45,2	356,2	98,2	329,6

Cemento Portland a presa lenta.
Pelloux, Grenoble.

Calce % 57,96.
Perdita al fuoco 18,03 del cemento indurito %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,63 ; dopo la presa „ 10,52

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totalo della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità tòtale della soluzione
17	342	34,4	342
17,4	343,6	43	350,8
16,8	340	46,4	344
14,8	350	48	344,4
16	340	53	340
15	334,8	69,3	340,6
19	337	65,4	346
17,4	338	78 6	344,4
18,4	336	77	345,6

Cemento Portland a presa lentissima,
Pelloux, Grenoble.

Calce °/₀ 56,64.
Perdita al fuoco del cemento indurito 19,15 °/₀
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,82
{ dopo la presa " 10,92

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
20	346	26	347,6
21	337	38	338
26	338,2	45	340
29	341,6	53	343,4
34,4	347,4	51,8	336,4
28,6	348,8	51,6	341
28,4	348,6	47,0	349
29,2	345	48,8	341
33,0	345,2	61,4	344,4

Cemento Portland 2ª qualità,
Società Anonima, Casalmonferrato.

Calce °/₀ 63,53.
Perdita al fuoco del cemento indur. 17,76 °/₀.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 7,90
{ dopo la presa " 9,60

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
21,4	363	26	351,4
26	372	57	346
20	364	62	346
21	360	69,2	360
28	359	70	344
27	357	74,4	345
28	336,4	76	340
31	342	77	346,4
36	331,8	—	339

Cemento idraulico a lenta presa Marchino e C. Casalmonferrato.

Calce % 55,15.
Perdita al fuoco del cemento indurito 18,08 %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 9,06 / dopo la presa » 11,09

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
55	311	60	317,4
63	326	68	323,6
64,4	322	67	327,6
70	333,4	76,6	326
75	332	77,4	323,4
62,2	336	76	331,8
—	327	71	322
70	328	78	320

Cemento Portland a lenta presa, Gavelli, Modigliana, Toscana,

Calce % 64,05.
Perdita al fuoco del cemento indur. 14,72 %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 7,81 / dopo la presa » 9,16

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
19,6	362	24,2	354,2
28	345,8	38	359,2
20	358	28,6	350,2
28	353	36	352
34	354	42	342
27	349,4	40	345
20	349,4	31,8	347,2
13	351,4	17,8	337,2
13,4	348	18,2	342

Cemento Portland 1ª qualità extra,
Fabbrica di Casalmonferrato.

Calce % 62,74.
Perdita al fuoco del cem. indur. 19,25 %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 7,96
{ dopo la presa „ 9,86

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
57	323,6	27	333,6
61	322	28	329
66	328	43	319
74	320	35	317,6
74,8	319,6	49	320
68	317,4	43,8	312
64	313,6	40,6	312,2
68	322,4	45,8	320
60	—	44	316,4

Cemento a rapida presa, Marchino e C.°
Casalmonferrato.

Calce % 56,31.
Perdita al fuoco del cem. indur. 19,60 %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,87
{ dopo la presa „ 10,93

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
28	326	34	317,8
28	310	36	308,2
39	313,6	40	319,6
34	314	42	312,6
37	312,6	48	301,6
36	—	54	300
41	308,4	40	310,6
41	296	42,8	307,6
37	296	42	300,4

Cemento Portland 1ª qualità, marca A,
Società Anonima di Casalmonferrate.

Calce % 64,01.
Perdita al fuoco del cem. indur. 19,75 %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 7,818
{ dopo la presa » 9,71

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
68	324,6	22,9	352,4
64	346	23,4	340
74	339,6	28	338,4
82,6	336	34	329
75,6	349	—	350,6
81	345	34	349
82	353	33	354
74	351	36	354
72	340,4	38	354,1

Cemento Portland a rapida presa,
Schifferdecker und Söhne, Heidelberg.

Calce % 57, 85.
Perdita al fuoco del cem. indur, 18,37 %.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,65
{ dopo la presa » 10,58

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
14	349	14	361
20	346,6	15,8	351,6
20	349,6	33	345
34	354,2	48,6	353,6
18,8	357	36	349,4
22	350	36,2	340
24	352	49	342
35,6	356,2	52	350,2
40	347	57	348,8

Cemento romano a rapidissima presa.
Gavelli, Modigliana, Toscana.

Calce °/₀ 55,92.
Pordita al fuoco del cem. indur. 18,57 °/₀.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,96
{ dopo la presa " 11

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
17	356	18	354
33	361	37	355
32	360	38	342
25,6	345,6	34,4	341,6
23	352	36,4	346
28	343,4	45	343
51,6	341	62	340
51	340	60	339,6
44	354	50	341

Cemento a pronta presa, Società Anonima,
Casalmonferrato.

Calce °/₀ 60,69.
Perdita al fuoco del cem. indur. 18,44 p. cento.
Cemento impiegato { prima della presa gr. 8,22
{ dopo la presa " 10,10

Prima della presa		Dopo la presa	
Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione	Alcalinità dei cementi	Alcalinità totale della soluzione
40	315,6	29	306.2
50	324	32,10	315,6
54	314	30	316,8
52	316,4	40	319,6
51	323,6	38	315,6
51	325,6	32	315
53	—	48	317,8
52	328	43	319,4
53	317	47	312

I risultati di queste esperienze crediamo ci autorizzino a ricavare alcune conclusioni sui fenomeni che avvengono durante la presa.

Per i cementi a lenta presa, mentre nella composizione centesimale non si riscontrano notevoli differenze tra quegli italiani e

gli esteri, queste differennze esistono invece e costantemente nel loro comportamento rispetto alla soluzione di K_2CO_3.

Sia nei tre campioni tedeschi, che nei due francesi prima della presa l'alcalinità è scarsa e tra la prima e l'ultima determinazione o resta inalterata, o s'innalza di poco:

Prima della presa.

	Dyckerhoff	Schifferdecker	Mannheimer	Pelloux (lenta)	Pelloux (lentissima).
1ª determinazione	36	27	40	17	20
9ª "	35	42,4	45	18,4	33

dopo la presa invece aumenta, e, ciò che è ancora più notevole, l'aumento è continuo nelle successive unità di tempo:

	Dyckerhoff	Schifferdecker,	Mannheimer	Pelloux (lenta)	Pelloux (lentissima).
1ª determinazione	59	44	55	34,4	26
9ª "	90	89,4	93,2	77	61

Crediamo quindi che si possa ritenere che in questi cementi esteri prima della presa non esistano affatto o soltanto in piccola quantità calce libera e sali polibasici disgregabili.

Dopo la presa si formano appunto di questi sali, sono essi che la determinano, ed hanno la proprietà di decomporsi lentamente e continuamente per l'azione del carbonato potassico.

E cercando delle analogie, siamo indotti a ritenere che, come per la calce i cementi dopo la presa per l'azione dell'acqua e dell'anidride carbonica dell'aria tendono a ritornuare allo stato di sali neutri.

Fra i cementi italiani a lenta abbiamo trovato che soltanto il Portland 2ª qualità della Società anonima di Casalmonferrato ha comportamento perfettamente paragonabile a quello dei cementi esteri; difatti in esso l'alcalinità si trova:

	Prima della presa	Dopo la presa
1ª determinazione	21,4	26
8ª id.	31	77

Gli altri hanno un comportamento del tutto diverso.

Nel cemento a lenta di Marchino l'alcalinità è molto elevata anche prima della presa; però essa non aumenta di molto nè dopo, nè nelle successive unità di tempo :

	Prima della presa	Dopo la presa
1ª determinazione	55	60
8ª id.	70	78

Nel cemento Gavelli l'alcalinità è scarsa sia prima che dopo la presa, ma il comportamento è quasi identico :

	Prima della presa	Dopo la presa
1ª determinazione	19,6	24,2
8ª id.	13,4	18,2

Nei due cementi 1ª qualità extra fabbrica di Casalmonferrato e 1ª qualità marca A della Società Anonima di Casalmonferrato (che sono tra i 14 cementi da noi studiati i soli che offrono resistenza alla pressione superiore a kg. 5 per mmq.) l'alcalinità è maggiore prima della presa, ma il comportamento nelle successive unità di tempo è analogo a quello dei due precedenti, poichè non aumenta di molto :

Fabbrica Casale.

	Prima della prima	Dopo la presa
1ª determinazione	57	27
9ª id.	60	44

Società Anonima.

	Prima della presa	Dopo la presa
1ª determinazione	68	22,9
9ª id.	72	38

È da ritenere quindi che questi due ultimi contengano discrete quantità di calce libera prima della presa, e che in tutti e quattro i campioni da noi studiati questo fenomeno sia dovuto principalmente ad un processo d'idratazione; mentre sali polibasici disgregabili con la presa non se ne formano, o soltanto in piccole quantità.

I cementi a rapida presa che abbiamo studiati (3 italiani e 1

tedesco) si sono comportati allo stesso modo. In essi dopo la presa l'alcalinità non aumenta affatto o soltanto di poco, e gli aumenti nelle successive unità di tempo nei due stati sono piccoli, ma quasi uguali. È quindi da ritenere che in essi la presa sia dovuta principalmente ad un processo d'idratazione, e che tanto prima che dopo quel fenomeno contengano quantità piccole e quasi uguali di sali polibasici disgregabili.

Altre conclusioni potrebbero ricavarsi dallo studio del comportamento dell'alcalinità totale, che in alcuni cementi diventa molto inferiore al valore 357,6 della soluzione primitiva di K_2CO_3 ; ma per ora tralasciamo di farlo.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Sopra alcune questioni relative alla rifrazione atomica dell' ossigeno;

memoria di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 17 giugno 1895*).

Questa prima memoria in cui ho raccolto i risultati di alcune esperienze, che potranno servire a riempiere qualche lacuna, non è che un piccolo contributo per lo studio del valore ottico dell'ossigeno nei composti organici.

La scelta delle sostanze che, stando ai dati chimici, meglio si presterebbero per un simile studio non è senza difficoltà, sia per la loro preparazione laboriosa e lunga, sia perchè le loro proprietà fisiche ne impediscono l' uso per la determinazione dell' indice di rifrazione.

Il numero di quelle studiate otticamente che presento è ristretto ma mi è sembrato che potesse servire intanto a porre alcune questioni; e questo fu l' obbiettivo principale. Dato lo stadio attuale della scienza non poteva riescire cosa agevole lo stabilire a priori i singoli criteri ai quali il lavoro doveva essere informato. In ogni modo la questione del valore ottico dell'ossigeno nelle varie forme di combinazioni organiche mi parve che non potesse venire risolta

se, o prima, o simultaneamente non si risolvono le questioni concernenti i principali aggruppamenti atomici, che concorrono alla formazione dell' edifizio molecolare, quali fattori del valore ottico delle sostanze organiche.

Le determinazioni vennero eseguite col solito strumento di proprietà del Prof. Nasini che servì per i parecchi lavori precedentemente compiuti in questo Istituto. Nessuna modificazione venne introdotta nel metodo di ricerca sperimentale, per cui, come al solito, i pesi specifici vennero ridotti a 4° e le pesate al vuoto. Alcune delle sostanze esaminate furono espressamente preparate, altre avevano diverse provenienze, per tutte cercai di raggiungere il massimo grado di purezza, che venne controllata sia con determinazioni di punti di fusione e con analisi, oppure colla densità di vapore e punto di ebullizione. I calcoli per le rifrazioni specifiche e molecolari furono fatti per le due formole n e n^2 anche perchè la prima formola rende in generale più spiccate le differenze costitutive e contro di essa non furono sollevate delle obbiezioni che la dimostrino impropria.

Materiale esperimentale.

1° *Propioino* $C^6H^{12}O^2$.

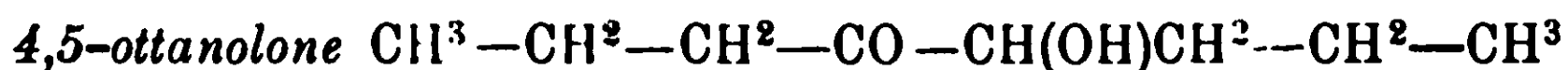
(*Esan-3-ol-4-one* $CH^3 . CH^2—CO—CH(OH)—CH^2 . CH^3$).

Il propioino fu preparato dallo scrivente facendo agire la potassa alcoolica sull'etere dipropilico del dietilacetilenglicole, esso venne descritto in altra memoria ([1]) nella qualo si trovano raccolti i dati sperimentali che si riferiscono alla sua identificazione. Annessa alla memoria stessa trovasi pure una tabella (II) che contiene i dati numerici delle determinazioni dei pesi molecolari, secondo il metodo crioscopico, del propioino e dei suoi omologhi immediatamente superiori, il butirroino e l'isovaleroino.

Il prodotto esaminato otticamente è quello stesso studiato nella memoria sopracitata. Tutti e tre questi cheto-alcoli sono dei liquidi colorati in giallo abbastanza intensamente da non permettere la lettura per la linea y-dell'idrogeno.

(1) " Sopra il dipropionato di dietilacetilenglicole ". Gazz. chim. XXV, II, 46.

2° *Butirroino* $C^8H^{16}O^2$.

4,5-ottanolone $CH^3-CH^2-CH^2-CO-CH(OH)CH^2-CH^2-CH^3$

Questo cheto-alcole fu preparato secondo le indicazioni di Klinger e Schmitz [1] per azione della potassa alcoolica sull'etere dibutirrico del dipropilacetilenglicole (dibutirrile). Il prodotto esaminato bolliva a 150°-154° a 154-155 mm. di pressione e fornì all'analisi numeri concordanti sufficientemente con quelli richiesti dalla formola $C^8H^{16}O^2$.

0,1717 gr. di sostanza diedero 0,4198 gr. di CO^2 e 0,1754 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^8H^{16}O^2$
C	66,68	66,66
H	11,35	11,11

3° *Isovaleroino* $C^{10}H^{20}O^2$.

2,7-Dimetil-5,4-ottanolone $(CH^3)^2CH.CH^2.CO.CH(OH)CH.CH^2.(CH^3)^2$.

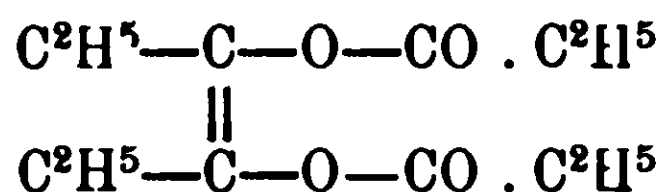
Anche questo corpo venne preparato secondo le indicazioni di Klinger e Schmitz [2]. L'analisi del prodotto che bolliva a 153°-155°. a 97 mm. di pressione diede i numeri seguenti :

0,1681 gr. di sostanza diedero 0,4280 gr. di CO^2 e 0,1776 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{20}O^2$
C	69,43	69,75
H	11,73	11,65

4° *Dipropionato di dietilacetilenglicole* $C^{12}H^{20}O^4$.

$$\begin{array}{l} C^2H^5-C-O-CO\ .\ C^2H^5 \\ \qquad\ \ \| \\ C^2H^5-C-O-CO\ .\ C^2H^5 \end{array}$$

I dettagli della preparazione e proprietà di questo etere e dei

(1) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1171.

(2) Ber. 24, 1271.

due suoi omologhi, dei quali viene fatto cenno qui appresso, si trovano esposti nella mia memoria già citata ([1]), alla quale rimando anche per quanto riguarda i pesi molecolari i cui dati numerici si trovano raccolti nella tabella II.

La formola di costituzione di questo etere è fondata sulla analogia con gli altri due già noti e sulle esperienze descritte nella mia memoria ora ricordata le quali tendono a dimostrare che ad esso debba spettare la formola doppia sopraesposta; ciò trova anche l'appoggio del comportamento ottico come viene discusso in altro luogo.

I numeri forniti all'analisi dai due campioni contradistinti 1 e 2-3 nella tavola I qui annessa furono i seguenti:

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{12}H^{20}O^4$
	I.	II.	
C	63,11	63,02	63,15
H	8,78	9,03	8,77

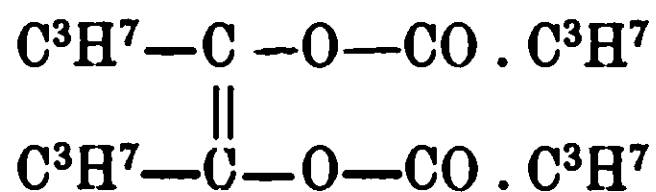
I numeri dell'analisi I e quelli spettrometrici di 1 della tavola I si riferiscono ad una preparazione, quelli dell'analisi II e 2-3 della tavola stessa si riferiscono ad un medesimo campione di un'altra preparazione. I N. 2 e 3 della stessa provenienza rappresentano due porzioni, ma il N. 2 venne esaminato tal quale dopo molti giorni dalla sua preparazione, il N. 3 fu esaminato nello stesso giorno, ma dopo essere stato prima scaldato a 100^0 per lo spazio di circa un'ora e poi lasciato raffreddare.

Come si rileva dalla qui unita tavola i valori per il potere rifrangente non differiscono fra loro sensibilmente, però la rifrazione molecolare trovata è un po' più elevata della teorica ([2]).

([1]) " Sul dipropionato di dietilacetilenglicole „. Gazz. chim. XXV, II, 46.

([2]) In una nota (R. Nasini o F. Anderlini, Atti dell'Istituto Veneto t. V, pag. 313 1893-1894 e Gazz. chim. XXIV, I, 157) pubblicata tempo addiotro il valore trovato per la rifrazione molecolare del dipropionato di dietilacetilenglicole (dipropionile) è un poco inferiore di quello che sia realmente in causa di un errore di calcolo per il peso specifico il quale diventa $d\frac{28,1}{4} = 0,98666$: quindi essendo $\mu_{H_\alpha} = 1,43942$, $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,44536$.

5° *Dibutirrato di dipropilacetilenglicole (dibutirrile)* $C^{16}H^{28}O^4$.

$$\begin{array}{l} C^3H^7-C-O-CO\,.\,C^3H^7 \\ \qquad\quad \| \\ C^3H^7-C-O-CO\,.\,C^3H^7 \end{array}$$

La prima volta fu preparato da Freund [1] che gli assegnò la formola di un dichetone $\begin{array}{l} C^3H^7CO \\ \quad | \\ C^3H^7CO \end{array}$.

Con un lavoro, relativamente recente Klinger e Schmitz [2] vollero dimostrare che tanto il dibutirrile, quanto il divalerile non sono due dichetoni, ma due eteri neutri degli acidi butirrico e isovalerico di due glicoli acetilenici omologhi e quindi la formola di Freund per il dibutirrile e quella di Brühl per il divalerile [3] dovevano venire raddoppiate. Nel lavoro di Klinger e Schmitz manca però la dimostrazione diretta in appoggio ad un tal modo di vedere e perciò eseguii alcune esperienze di determinazione dei pesi molecolari secondo il metodo crioscopico di Raoult, che mi parve preferibile trattandosi di liquidi distillabili senza decomposizione soltanto a pressione ridotta. I risultati di tali esperienze confermano in fatto la formola doppia, così pure il potere rifrangente; anzi il valore sperimentale è sensibilmente superiore a quello calcolato.

Il prodotto esaminato allo spettrometro bolliva a 160°-162° a circa 16 mm. di pressione e fornì all'analisi i numeri seguenti:
0,166 gr. di sostanza diedero 0,4104 gr. di CO^2 e 0,1536 gr. di H^2O.

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 0{,}26415\ ;\ P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{d} = 101{,}54,\ \text{valore calcolato } 100{,}8,\ \text{differ. } +0{,}74;$$

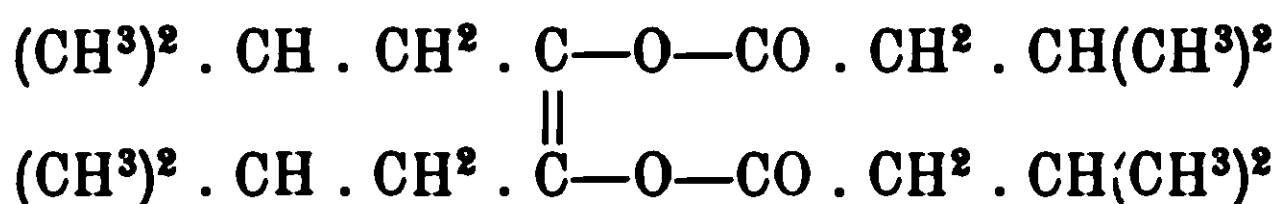
$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 60{,}22,\ \text{valore calcolato } 60{,}18,\ \text{differ. } +0{,}04.$$

(1) Ann. d. Chem. **118**, 35.
(2) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1271.
(3) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 153.

In 100 parti :

	trovato	calcoloto per $C^{16}H^{28}O^4$
C	67,38	67,60
H	10,27	9,86

6° *Diisovalerato di diisobutilacetilenglicole* $C^{20}H^{36}O^4$.

$$
\begin{array}{l}
(CH^3)^2 . CH . CH^2 . C—O—CO . CH^2 . CH(CH^3)^2 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\
(CH^3)^2 . CH . CH^2 . C—O—CO . CH^2 . CH(CH^3)^2
\end{array}
$$

Le due analisi seguenti si riferiscono ai prodotti di due preparazioni, la I corrisponde al N. 1 della tavola I, il cui punto di ebullizione era a 146°-147° a 8 mm. di pressione, la II analisi corrisponde ai N. 2 e 3 della tavola stessa e bolliva a 150°-153° a 9-10 mm. di pressione.

I. 0,1523 gr. di sostanza diedero 0,3892 gi. di CO^2 e 0,1624 gr. di H^2O.

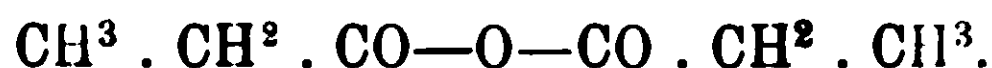
II. 0,2667 gr. di sostanza diedero 0,6803 gr. di CO^2 e 0,2855 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C^{20}H^{36}O^4$
	I.	II.	
C	69,69	69,56	69,75
H	11,84	11,89	11,65

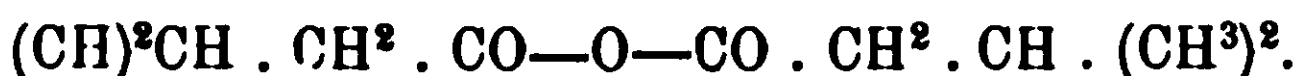
I valori spettrometrici dei N. 2 e 3 della tavola I si riferiscono allo stesso prodotto diviso in due porzioni esaminate al N. 2 dopo un certo tempo dalla sua preparazione, il N. 3 dopo averlo scaldato a 105° per un'ora ed esaminato dopo raffreddato nello stesso giorno.

7° *Anidride propionica* $C^6H^{10}O^3$.

$CH^3 . CH^2 . CO—O—CO . CH^2 . CH^3$.

Un miscuglio di acido propionico e cloruro di propionile, in quantità questo un po' superiore alla calcolata, viene digerito alla ebollizione per alcune ore, indi aggiunto del propionato sodico secco ed in fine distillato. Il prodotto della distillazione venne

nuovamente rettificato sul propionato sodico e poi sottoposto alla distillazione frazionata. Prima e dopo 168° non distillano che quantità assai piccole di prodotto. La porzione impiegata per le osservazioni distillava esattamente a 168° (t. c) a 761 mm. di pressione. La determinazione della densità di vapore secondo il metodo di V. Meyer mi assicurarono della purezza del prodotto.

8° *Anidride isovalerica* $C^{10}H^{18}O^3$.

$(CH)^2CH . CH^2 . CO—O—CO . CH^2 . CH . (CH^3)^2$.

Fu preparata nell' identico modo descritto per la precedente. Il prodotto ottenuto che distillava a 125° alla pressione ordinaria venne poi rettificato alla pressione ridotta a 40 cent. perchè, come è noto, l'anidride valerica alla pressione ordinaria non distilla senza decomposizione parziale.

L'analisi diede i numeri seguenti :

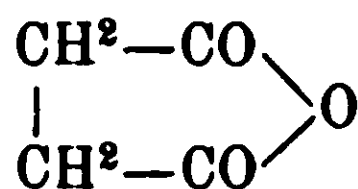
0,1785 gr. di sostanza diedero 0,4210 gr. di CO^2 e 0,1560 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{18}O^3$
C	64,32	64,51
H	9,71	9,67

I campioni esaminati furono due, quello di sopra accennato (N. 1) ed uno proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino (N. 2) rettificato prima mediante due distillazioni a pressione ridotta.

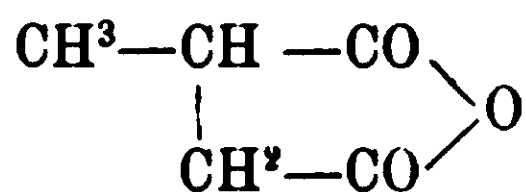
9° *Anidride succinica* $C^4H^4O^3$.

$$\begin{array}{l} CH^2—CO \diagdown \\ \;| \qquad\qquad\quad O \\ CH^2—CO \diagup \end{array}$$

Per preparare l' anidride succinica ricorsi al metodo seguente. L' acido succinico depurato mediante ripetute cristallizzazioni fu mantenuto per qualche tempo ad una temperatura alcuni gradi superiore al suo punto di fusione in una storta congiunta ad un tubo a lume largo : in queste condizioni avviene la disidratazione dell'acido, una parte del quale sublima insieme a dell'anidride che

ripassa ad acido pel contatto dell'acqua che distilla e si raccoglie nel collo della storta. Scaldando il collo della storta per far colare l'acido e l'anidride che quivi si condensano, sostituendo allora un nuovo collettore seguito da un recipiente con acido solforico concentrato per favorire l'eliminazione dell'acqua e praticando il vuoto con una pompa ad acqua, si ottiene l'anidride quasi esente di acido distillando il residuo rimasto nella storta. Una seconda distillaziono in tali condizioni permette di ottenere l'anidride pura sufficientemente. Le ultime traccio di acido si possono eliminare facendola cristallizzare dal benzolo anidro e caldo nel quale l'acido è insolubile. Quella impiegata per le osservazioni spettrometriche fondeva esattamente a 119°. L'esame ottico fu fatto sopra una soluzione dell'anidride succinica in quella acetica bollente a 137° a 759 mm. di pressione, le cui costanti sono le seguenti :

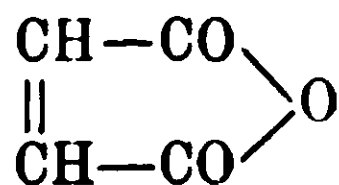
$$d_4^{20,3} = 1,07832 \; ; \quad \mu_{H_\alpha} = 1,38784 \; ;$$

10° *Anidride pirotartrica (metilsuccinica)* $C^5H^6O^3$.

```
CH³—CH —CO\
     |      >O
    CH²—CO/
```

Fu preparata per azione del cloruro di acetile sull'acido pirotartrico ([1]). Dopo aver allontanato il cloruro di acetile il residuo venne distillato alla pressione ordinaria, quasi tutto passò alla distillazione fra 243°-247°. Siccome in due ripetute rettificazioni mi sembrò che esse non si potessero effettuare senza una qualche decomposizione, così distillai in ultimo a pressione ridotta. La massa liquida venne raffreddata e provocato il consolidamento per determinare il punto di fusione che fu trovato a + 31°.

Le misure per la rifrazione furono fatte sulla sostanza allo stato liquido.

11° *Anidride maleica* $C^4H^2O^3$.

```
CH—CO\
||     >O
CH—CO/
```

La preparazione dell'anidride maleica fu eseguita secondo le in-

([1]) Perkin, Chem. Soc. 52, 564.

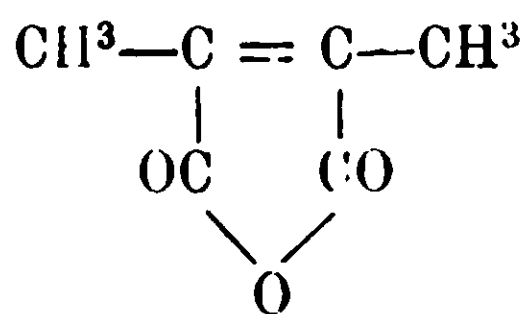
dicazioni di Anschütz ([1]), dall'acido malico che è quella, presso a poco, descritta per la preparazione dell' anidride pirotartrica. Il punto di fusione a 60° secondo Fittig ([2]) è, senza dubbio, troppo elevato perchè probabilmente il prodotto esaminato da esso conteneva un po' di acido maleico. Anschütz ([2]) invece trovò il punto di fusione a 53°; io dopo ripetute ricristallizzazioni dal benzolo puro misto ad eteri di petrolio trovai il punto di fusione costante solo a 50°,5-51°. L'analisi può dare difficilmente un' indicazione certa riguardo alla presenza dell' acido in causa del basso tenore in idrogeno (3,44 per 100 per l'acido e 2,22 per 100 per l' anidride). La depurazione mediante il benzolo con etere di petrolio riesce assai bene perchè, mentre l'anidride vi si scioglie a caldo, l'acido rimane indisciolto. Inoltre l'anidride maleica è molto solubile nel benzolo puro a freddo, è insolubile invece il suo acido.

Questa anidride fu esaminata in soluzione nel benzolo puro, anidro il quale aveva le seguenti costanti alla temperatura di 21°,85:

$$d_4^{21,85} = 1,87645 \; ; \quad \mu_{H_\alpha} = 1,49540.$$

12° *Anidride pirocinconica* $C^6H^6O^3$.

(*dimetilfumarica*)

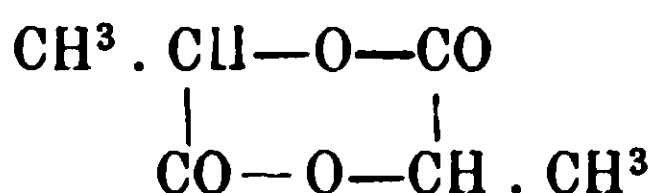
```
CH³—C == C—CH³
    |    |
   OC   CO
     \ /
      O
```

Il residuo vischioso rimasto dalla preparazione dell' acido terebico, di cui sotto vien fatto conno, mi servì per ottenere questa anidride sottoponendolo alla distillazione secca attenendomi alle indicazioni date da Roser ([3]). Il prodotto della distillazione venne agitato con etere, il residuo rimasto, dopo allontanato l' etere, neutralizzato con soda e la soluzione un po' alcalina filtrata per

([1]) Annalen d. Chem. **268**, 255.
([2]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 2281.
([3]) Ber. d. d. Ges. **15**, 1318.

allontanare un po' d'olio separatosi venne acidificata ed in fine distillata in corrente di vapor d'acqua. I cristalli ottenuti vennero depurati per ripetute ricristallizzazioni dall'acqua, in fine dal benzolo misto ad eteri di petrolio. Il punto di fusione dell'anidride pirocinconica cristallizzata dall'acqua non oltrepassò i 96° e rimase costante a questa temperatura, mentre ricristallizzata dal miscuglio di benzina ed eteri di petrolio salì fino a 96°,7 ove rimase costante.

Fu esaminata in soluzione nel benzolo stesso che servì per l'anidride benzoica, la soluzione conteneva il 12,9322 per 100 di anidride.

13° *Lattide* $C^6H^8O^4$.

```
CH³. CH—O—CO
     |     |
     CO—O—CH . CH³
```

Il metodo di preparazione tenuto per la lattide è analogo a quello per l'anidride succinica ma essendo diverso in alcuni particolari da quelli che trovai descritti ritengo non inopportuno descriverlo con qualche dettaglio.

L'acido lattico commerciale viene introdotto in una storta tubulata insieme a pezzetti di pomice. Si scalda in bagno ad olio a 115°-120° alla pressione ordinaria fin che non distilla più acqua; allora si pratica un vuoto graduale: dapprima distilla ancora un liquido acquoso molto acido, ma poi ad un certo punto accenna a diminuire, allora si abbassa ancora la pressione o si innalza la temperatura del bagno fin che incomincia a distillare un liquido siropposo che è la lattide mista ad acido lattico ed acqua. Si cambia il collettore, si porta la temperatura del bagno a 150° e si abbassa la pressione fino a 20-25 mm. In questo condizioni la lattide distilla lentamente ad una temperatura compresa fra 130°-140°, come viene indicato dal termometro che si applica alla tubulatura della storta, sotto forma di un liquido assai denso e vischioso, che talvolta si conserva tale fino alla fine dell'operazione, tal altra si consolida nel collo della storta in massa cristallina. Si libera assai facilmente da un po' di acido lattico che l'accompagna comprimendola prima fra carta bibula al torchio, facendola poi cristallizzare del benzolo ed infine dell'alcole assoluto.

Dal liquido acquoso che primo distilla (se l'acido impiegato non contiene troppo acqua) si separa una certa quantità di lattide che si può unire all'altra.

In tal modo si ottiene un prodotto puro in alcune ore, mentre seguendo le indicazioni di Wislicenus ([1]) occorrono dei giorni e tenendo i metodi più antichi di Pelonze ([2]) e di Engelhardt ([3]), consistenti nella distillazione dell'acido lattico alla pressione ordinaria si ottengono dei prodotti colorati di non facile depurazione. Il punto di fusione assai netto a 128° che è un po' più elevato di quello indicato da Wislicenus ([4]) a 126°, e l'analisi dimostrano la purezza del prodotto ottenuto col metodo sopra descritto.

0,1437 gr. di sostanza diedero 0,2632 gr. di CO^2 e gr. 0,0746 di H^2O.

In 100 parti :

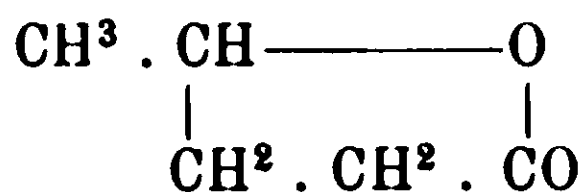
	trovato	calcolato per $(C H^4O^2)^2$
C	49,95	50,00
H	5,76	5,55

L'esame ottico fu fatto in soluzione nell'acetone ed i valori trovati sono discretamente concordanti se si considera che le osservazioni furono fatte sopra soluzioni in un liquido molto volatile, quale è l'acetone. Il valore medio trovato per la formela *n* 52,00 è un po' inferiore al calcolato 52,8, meatre per la formcla n^2 31,35 è alquanto superiore al calcolato 31,04.

L'acetone impiegato come solvente dette i seguenti valori a 6°,3.

$$d_4^{6,3} = 0,80692 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,36404.$$

14° *Valerolattone* $C^5H^8O^2$.

```
CH³ . CH————O
       |     |
      CH² . CH² . CO
```

Fu preparato dall' acido levulinico seguendo le indicazioni di

([1]) Annalen **167**, 318.
([2]) Annalen **53**, 116.
([3]) Annalen **70**, 243.
([4]) Annalen **208**, 106,

Wolff (¹) facendo agire 60 parti di amalgama di sodio a 4 per °/₀ sopra una soluzione di acido levulinico in 50 parti di acqua raffreddando a 0°. Il prodotto formatosi venne estratto con etere dal liquido reso acido con acido solforico e portato all' ebullizione, la soluzione eterea deacquificata con solfato di soda anidro, e dopo aver allontanato l' etere, distillato frazionatamente. La porzione principale distillò intorno a 208°, prima e dopo le frazioni rappresentavano una porzione relativamente piccola. Il prodotto che bolliva a 208° venne rettificato alla pressione ridotta a 40 cent. ed analizzato.

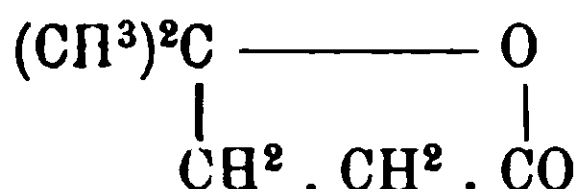
I numeri dall'analisi furono i seguenti :

0,1810 gr. di sostanza diedero 0,3984 gr. di CO^2 e 0,1302 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^5H^8O^2$
C	60,08	60,00
H	7,99	8,00

15° *Isocaproluttone* $C^6H^{10}O^2$.

```
(CH³)²C ——— O
   |        |
  CH² . CH² . CO
```

Per ottenere questo corpo ricorsi all'acido terebinico (²) il quale fu sottoposto alla distillazione secca ed il prodotto liquido distillato venne per due volte rettificato. In seguito venne mescolato con etere. Dalla soluzione eterea, disidratata prima con carbonato potassico, poi solfato sodico anidri, ottenni un residuo liquido, per eliminazione dell'etere, che distillato passò tutto a 207°. L'esame ottico fu eseguito sul prodotto rettificato a pressione ridotta e che diede all'analisi i risultati seguenti :

0,1439 gr. di sostanza diedero 0,3328 gr. di CO^2 e 0,1148 gr. di H^2O.

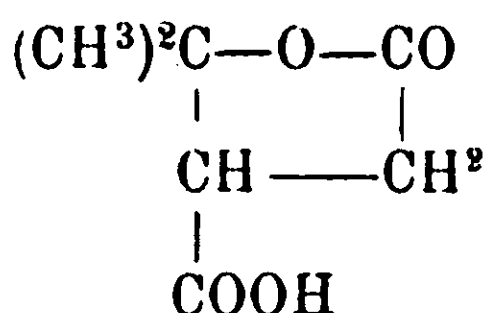
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^{10}O^2$
C	63,07	63,15
H	8,86	8,77

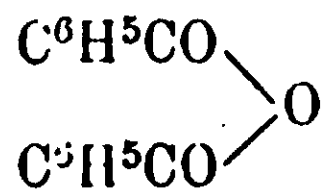
(¹) Annalen **208**, 106.

(²) Bredt, Annalen **208**, 55.

I valori sperimentali della rifrazione molecolare di questo corpo mostrano una certa tendenza alla diminuzione, che sfuggirebbe però se tali valori si considerasssero isolatamente, ma su questa tendenza alla diminuzione richiamo fin d' ora l' attenzione perchè non è priva d' interesse, come apparirà in seguito, tanto più che questo lattone è isomero coll'etere dipropionico descritto al N. 4, l'ultimo essendo il polimero del primo, prescindendo, bene inteso, dalla affatto diversa costituzione.

16° *Acido terebico* $C^7H^{10}O^4$.

Anidride (lattone) dell'acido diterebico

Il processo che preferii di seguire per preparare l'acido terebico fu quello proposto da Mielck ([1]) modificato da Bredt ([2]) che permette di ottenere più rapidamente un prodotto puro. La materia prima impiegata fu dall'essenza di trementina rettificata che venne ossidata coll'acido nitrico, il rendimento in acido terebico fu, presso a poco, quello indicato da Bredt ([3]) (47 grammi di acido per 1000 di essenza). Ottenni un prodotto puro facendolo ripetutamente cristallizzare dall'alcole assoluto. Quello impiegato per le osservazioni ottiche fondeva a 174°,5-175°. Fu esaminato in soluzione nello stesso acetone che servì per la lattide, in soluzione quasi satura alla temperatura dell'osservazione, cioè all'8,4929 per 100.

17° *Anidride benzoica* $C^{14}H^{10}O^3$

L' anidride benzoica proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino. La porzione impiegata per le osservazioni venne prima

([1]) Annalen **180**, 47.

([2]) Fittig-Geissler, Annalen **208**, 37, nota in calce.

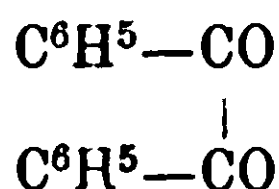
([3]) Loco citato.

distillata alla pressione ordinaria poi ripetutamente a pressione ridotta; fondeva a 52°. Fu esaminata in soluzione nel benzolo puro, al 28,3261 per °/₀, il quale aveva le costanti seguenti alla temperatura di 7°,2.

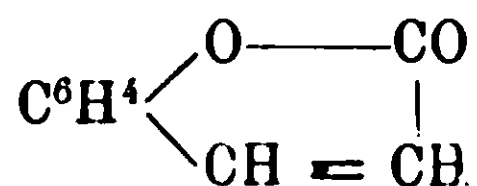
$$d_4^{7,2} = 1,89002 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,50314;$$

Questo stesso benzolo servì anche per le soluzioni dei corpi sotto indicati.

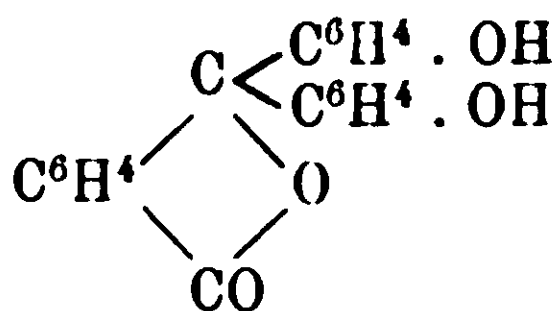
18° *Benzile* $C^{14}H^{10}O^2$.

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CO \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5-CO \end{array}$$

Furono esaminati due campioni di diversa provenienza, uno dei quali preparato in questo Istituto (N. 2). Il numero 1 fondeva a 95°-95°,2, il N. 2 a 95°. Le osservazioni furono fatte su due soluzioni nello stesso benzolo, la prima al 24,0356 per 100, la seconda al 15,2848 per 100.

19° *Cumarina* $C^9H^6O^2$.

$$C^6H^4\begin{cases} O-\!\!-\!\!-CO \\ \qquad\quad | \\ CH = CH \end{cases}$$

Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum; fu depurata mediante ripetute cristallizzazioni dall' alcole fin che raggiunse il punto di fusione costante a 67°-67°,4. Anche questa venne esaminata in soluzione benzolica.

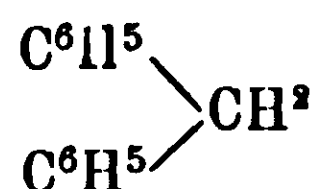
20° *Fenolftaleina* $C^{20}H^{14}O^4$.

$$\begin{array}{c} C\begin{cases} C^6H^4 . OH \\ C^6H^4 . OH \end{cases} \\ C^6H^4 \diagup \quad \diagdown O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array}$$

Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e, come al solito, era in granuli cristallini colorati in giallo pallido. La depurai facendola

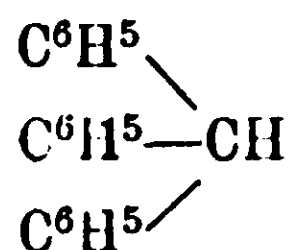
ricristallizzazione dall'alcole fin che riescii ad ottenerla in cristalli affatto incolori. Fu esaminata in soluzione alcoolica, quasi satura alla temperatura dell'esperienza, e conteneva il 13,1118 per $^0/_0$ di di sostanza. L'alcole impiegato diede le costanti seguenti a 14°,4.

$$d_4^{14,4} = 0,8007 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,36258.$$

21° *Difenilmetano* $C^{13}H^{12}$.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ \quad\quad CH^2 \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix}$$

Il metodo tenuto per prepararlo fu quello di Friedel ([1]) che consiste nel far agire 4 parti di cloruro di alluminio su 10 parti di cloruro di benzile mescolato a 50 parti di benzolo puro, finita la reazione trattare con acqua, allontanare l' eccesso di benzolo ed il residuo distillare frazionatamente. La frazione che servì per determinare l'indice di rifrazione fu quella che distillava a 262°,3 a 766 mm. di pressione e che, dopo consolidata, fondeva a 26°,4.

22° *Trifenilmetano* $C^{19}H^{16}$.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 - CH \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix}$$

Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum. Fu depurato mediante ripetute cristallizzazioni dall' alcole e dal benzolo fino a raggiungere il punto di fusione costante a 93°. L'esame ottico fu eseguito sulla soluzione nel benzolo, quasi satura alla temperatura dell'osservazione e conteneva 6,3300 per $^0/_0$ di sostanza.

(Vedi Tabella I infine della Memoria)

([1]) Bull. 33, 337.

Tabella II.

Ncme delle sostanzc		Tempeturara	Peso specifico d^t_4	μ_{H_α}	μ_D	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$ soluziene	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$ sostanza	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ soluzione	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ sostanza
Anidride succinica		20°,4	1,10357	1,39454	—	0,35751	0,34101	0,31134	0,20696
Anidride maleica		19°,20	0,93389	1,49337	—	0,52818	0,33768	0,21701	0,20372
Lattide	1	9°,9	0,86179	1,37485	1,37677	0,43496	0,36017	0,26553	0,21601
	2	20°,8	0,83680	1,36698	1,36887	0,43855	0,36200	0,26832	0,22010
Anidride benzoica		14°,9	0,95549	1,51797	1,53412	0,48333	0,27896	0,54209	0,31712
Benzile	1	13°,0	0,94091	1,52053	1,52924	0,55321	0,51498	0,32340	0,30188
	2	7°,0	0,92858	1,51739	1,52296	0,55718	0,51214	0,32601	0,30270
Cumarina	1	7°,3	0,93475	1,51866	1,52389	0,55486	0,50093	0,32452	0,29509
	2	7°,7	0,93785	1,51964	1,52499	0,55407	0,50022	0,32396	0,29390
Fenolftaleina		5°,5	0,85463	1,39272	1,39503	0,45952	0,50153	0,27901	0,28874
Trifenilmetano		18°,4	0,88910	1,50266	1,50746	0,56535	0,56603	0,33229	0,33349
Anidride pirocinconica		19°,4	0,90921	1,49436	1,49680	0,54372	0,39838	0,32039	0,24082
Acido terebice		24°,4	0,81548	1,36213	1,37144	0,44406	0,36783	0,27204	0,22677

Nome delle sostanze		Formule	Peso molecolare	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{d}$ trovato	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{d}$ calcolato	Differenza	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza
Anidride succinica		$H^2C—CO$ $\vert \quad > O$ $H^2C—CO$	100	34,10	34,80	—0,70	20,37	20,35	+0,03
Anidride maleica		$HC—CO$ $\Vert \quad > O$ $HC—CO$	98	33,09	34,60	—1,51	20,28	20,04	+0,24
Lattide	1	$CH^3—CO—OCO$ $\vert \quad \vert$ $OC\text{-}O\text{-}HCCH^3$	144	51,86	52,8	—0,94	31,10	31,04	+0,06
	2			52,12		—0,68	31,69		+0,65
Anidride benzoica		C^6H^5CO $> O$ C^6H^5CO	226	109,23	107,0	+2,23	63,04	62,06	+0,98
Benzile	1	$C^6H^5C=O$ $\vert$ $C^6H^5C=O$	210	108,14	104,2	+3,94	63,40	60,48	+2,92
	2			107,55		+3,35	63,56		+3,08
Cumarina	1	$O—CO$ $C^6H^4 < \quad \vert$ $HC=CH$	146	73,0	68,6	+4,4	43,18	39,70	+3,38
	2			73,0			42,91		+3,21
Fenolftaleina		$C < \begin{matrix} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \end{matrix}$ $C^6H^4 < \quad > O$ CO	318	159,4	151,6	+7,8	91,82	87,26	+4,56
Trifenilmetano		$CH(C^6H^5)^3$	244	138,1	137,4	+0,7	81,37	79,78	+1,19
Anidride pirocinconica		$CH^3 . C—CO$ $\Vert \quad > O$ $CH^3 . C—CO$	128	51,0	49,8	+1,2	30,83	29,16	+1,67
Acido terebico		$O ——— CO$ $\vert \quad \vert$ $(CH^3)^2 . C . CH . CH^2$ $/$ CO^2H	158	58,0	58,4	—0,3	35,8	35,50	+0,8

Alcoli ed eteri chetonici.

Gli aumenti non molto significativi che offrono i tre cheto-alcoli esaminati, presi isolatamonte, non si prestano a considerazioni che possano condurre a delle conclusioni soddisfacenti, e perciò devo rimetterle a momento più opportuno.

Considerando le formolo dei tre eteri acetilenglicolici e le condizioni in cui dovrebbe trovarsi l'ossigeno, duo atomi sono di indole ossidrilica, mentre gli altri due si può ammettere che, facendo parte dei due radicali acidi, sieno di natura chetonica. Il valore per la rifrazione molecolare venne calcolato appunto per due ossigeni chetonici; tuttavia i numeri trovati eccedono quelli calcolati anche coll' aggiunta dell' aumento portato da un doppio legame. Una spiegazione esauriente non è facile a darsi perchè non è ancora bene stabilito quale influenza sia da attribuirsi alla vicinanza dai doppi legami sull' ossigeno stesso c di quale entità possa essere quella dei vari gruppi che fanno parte della molecola. Su quest' ultimo argomento si trova qua e là in varie memorie qualche accenno all'influenza che può avere l'accumularsi dei CH^2 ma mi sembra che più si sia tentato di generalizzare che di specificare.

Per quanto si riflette al caso speciale dei tre corpi in discorso non vi ha molto accordo nelle differenze, non nel senso assoluto ma nel senso graduale; ma ciò sfugge per ora ad ogni apprezzamento per la mancanza di materiale sufficiente di confronto, quantunque si trovi ripetuto anche per gli alcoli chetonici.

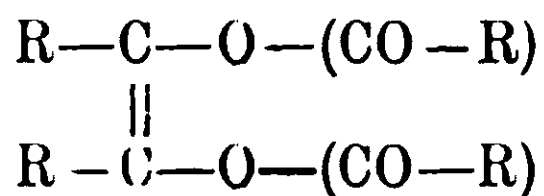
Stando ai numeri dati da Landolt per CH^2 (1), 7,60 per la formola n e 4,56 per quella n^2 riferibili agli alcoli, acidi monovalenti ed eteri e calcolando i valori di CH^2 per gli eteri acetilenglicolici sopraccennati che danno: 7,68 per n e 4,56 per n^2, essendo la differenza fra un membro e l' altro della serie $(CH^2)^4$, tutto al più si avrebbe un aumento di 0,32 sui valori calcolati per la formola n.

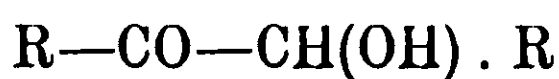
Comunque sia, anche facendo larga parte agli errori sperimen-

(1) Berichte **15**, 1635.

tali, si deve ammettere che realmente esiste un incremento del potere rifrangente, anche per la considerazione che gli errori devono essere in fine limitati, vista la discreta concordanza delle determinazioni fatte con prodotti di diverse preparazioni, e che inoltre l'incremento è graduale. Però il numero dei corpi esaminati è troppo ristretto per valutare con sufficiente approssimazione l'entità del valore dovuto all'incremento della rifrazione molecolare con quello delle molecole stesse per le influenze reciproche che i varii gruppi accumulandosi esercitano fra loro.

Per spiegare le anomalie che si osservano nelle costanti di rifrazione non si può ricorrere che a delle congetture, almeno per il momento: così non si può dire se e quanto i due atomi di ossigeno che si trovano in vicinanza immediata del doppio legame nella formola schematica:

```
R—C—O—(CO—R)
  ||
R—C—O—(CO—R)
```

possano venire influenzati dal doppio legame e se nello stesso tempo anche da due gruppi chetonici dei radicali acidi (CO . R). La seconda proposizione sembra possa trovare appoggio nel fatto dell'incremento segnalato per gli alcooli chetonici nei quali il CO si trova in immediata vicinanza del carbonio coll'ossigeno ossidrilico stando alla formola proposta

R—CO—CH(OH) . R

ma ciò non può essere avanzato che con riserva.

Nelle rifrazioni molecolari calcolate per gli eteri acetilenglicolici nella tavola I a due atomi di ossigeno venne attribuito il valore di ossigeno ossidrilico, ma anche aumentando i numeri teorici, oltre all'aumento dovuto all'accumulai di $4(CH^2)$, col valore assegnato a questo stesso ossigeno considerato invece come eterico [1] per la formola $n^2 = 1{,}655$, la discrepanza resta ancora rilevante. D'altra parte la posizione occupata dai CO nella molecola non permette

[1] Conrady, (Zeit. f. ph. Chem. 3, 210) per il primo rilevò l'aumento della rifraziono atomica dell'ossigeno eterico per la linea del sodio=1,683. Il Brühl lo valutò per $H\alpha$=1,655 (Zeit. f. ph. Chem. 7, 191.

di prevedere anomalie per l'esistenza nella molecola di un doppio legame perchè non vi ha immediata vicinanza, fra i CO ed il carbonio doppiamente collegato, per cui non resterebbe che quella ancora tropppo ipotetica accennata sopra a proposito dei chetoalcoli.

In un lavoro eseguito in questo Istituto sul potere rifrangente dell'ossigeno, del sollo e dell'azoto nei nuclei eterociclici [1] a proposito delle considerazioni di Eykmann sull' introduzione del CH^2 che condurrebbe ad un comportamento normale i termini anormali più bassi di una serie omologa, il Prof. Nasini osserva che, quanto più la molecola si ingrossa e tanto meno la differenziazione riesce netta per rispetto alle costanti specifiche per corpi appartenenti alla stessa serie " *anche ricorrendo all'esame di quelle proprietà che più si risentono delle differenze costitutive* ".

Una legge di progressione sul genere di quella del punto di ebullizione anche per il potere rifrangente specifico si intravede appena; dato che vi sia un certo incremento, questo in ogni modo è quasi insensibile fra termini vicini e solo diventerebbe evidente nei più lontani e quindi i più elevati nelle serie dovrebbero manifestare un tale incremento dando dei valori più elevati. Ammessa l'ipotesi si potrebbe allora spiegare gli aumenti dei composti molto complessi come la somma degli aumenti delle loro parti. Osservo in questo riguardo che per quelli ora in discussione si tratta appunto di corpi molto complessi e di peso molecolare molto elevato, ed è quindi da ripetere ciò che dice nella memoria citata il Prof. Nasini : " che in questi casi i valori molecolari divengono di natura puramente additiva ". Certo è che per gli eteri acetilenglicolici le regole sommatorie di Gladstone e Landolt pel CH^2 verrebbero a modificarsi, bene inteso qualora non si voglia ammettere nessuna modificazione per l'ossigeno e pel doppio legame.

Allo scopo di vedere se l'azione del calore potesse portare una qualche perturbazione più o meno persistente da cui ricavare utili indizii, eseguii due esperienza i cui risultati si trovano nella tavola I. Su questo proposito l' Ostwald in una recensione di una memoria di Brühl [2], torna a rilevare un punto di un lavoro di

[1] R. Nasini e G. Carrara, Istituto Veneto, tomo V, serie VII, 1893-1894 e Gazzetta chimica XXIV, I, 27.

[2] Zeit. f. ph. Ch. 16, 168 Referate.

Perkin [1] intorno all' azione del calore su alcune sostanze tautomere ed ammettendo la possibilità di afferrare le differenze di costituzione che possono avere certe sostanze portate a diverse temperature, consiglia di estendere lo studio con tale indirizzo.

Il Perkin [2] sperimentò l' azione del calore sopra alcuni composti chetonici portandoli a diverse temperature rilevando in qualche caso delle notevoli differenze. Il Brühl [3] più tardi pubblicò delle esperienze in questo senso e dà anche i valori ottenuti esaminando la stessa sostanza portata prima a temperatura alta, ricondotta alla temperatura dell' ambiente. Io procedetti nel modo seguente: divisi in due porzioni dell' etere dipropionico e pure in due porzioni dell'etere diisovalerico, portai a 100^0 por circa 3 ore una delle porzioni di ogni singolo corpo e lasciai l'altra alla temperatura ambiente, e quando pel raffreddamento venne raggiunta una temperatura costante esaminai prima quella stata scaldata e subito dopo l' altra. Dalla piccola tabella seguente si rileva che l'etere dipropionico diede numeri assai vicini, mentre il divalerico diede numeri più elevati per la porzione scaldata:

TABELLA IV.

	Temperatura		$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$		$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}-2)d}$	
	di riscaldamento	dell' osservazione	trovato	calcolato	trovato	calcolato
Dipropionato di dietilacetilenglicole	—	$5^0,6$	101,78	100,8	60,78	60,18
	100^0	$5^0,5$	101,63		60,70	
Diisovalerato di dibutilacetilenglicole	—	$6^0,2$	162,90	161,6	97,49	96,66
	106^0	$5^0,4$	163,80		97,88	

[1] Chem. Soc. 1894, 815-828.
[2] Chem. Soc. 1892, 813.
[3] Journ. f. p. C. **50**, 188.

Lattoni.

I lattoni della serie $C^nH^{2n-2}O^2$ non furono sino ad ora esaminati ed i due dei quali vengono esposte le costanti nella tabella I hanno dato all'esperienza dei valori sensibilmente concordanti con quelli previsti dalla teoria specialmente per la formola n^2. Tutto al più si può osservare una leggera diminuzione nella rifrazione molecolare che risulta più evidente per la formola n. Benchè non si possa escludere che nel caso speciale ciò non dipenda da errori di osservazione, il fatto che vi ha qualche tendenza alla diminuzione assume un certo rilievo quando non sia isolato, come verrà discusso trattando delle anidridi.

Dei lattoni alifatici a struttura molecolare un po' complicata non venne esaminato che l'acido terebico, il quale diede numeri le cui differenze coi teorici sono dello stesso ordine di quelle dei lattoni più semplici.

Anidridi.

Le anidridi della serie alifatica mostrano una diminuzione dei valori trovati in confronto di quelli dati dalle regole, come facilmente si può verificare guardando la tabella V in cui furono raccolti per maggiore evidenza. Benchè non molto accentuato, tuttavia riesce abbastanza evidente, in particolare per la formola n, mentre per quella n^2 i valori trovati e quelli calcolati riescono più vicini; anzi per l'anidride valerica vi ha un leggero aumento, in ogni modo vi ha, partendo dai termini più bassi un aumento che si presenta coll'aspetto progressivo.

Tabella V.

Nome delle sostanze e formule	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$ trovato	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$ calcolato	Differenza	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza	Sperimentatori
Anidride acetica $C^4H^6O^3$	36,67	37,40	—0,73	22,27	22,42	—0,15	Landolt (¹)
(20'' ; 0')	36,69		—0,71	23,31		—0,11	Nasini (²)
Anidride propionica $C^6H^{10}O^3$	51,80	52,60	—0,80	31,39	31,54	—0,15	Anderlini
(20'' ; 0')	51,82		—0,78	31,41		—9,13	»
Anidride valerica $C^{10}H^{18}O^3$	82,63	83,0	—0,37	49,85	49,78	+0,07	»
(20'' ; 0')	82,57		—0,43	49,98		+0,20	»
Anidride pirotartrica $C^5H^6O^3$	41,54	42,40	—0,86	24,81	24,90	—0,09	»

(¹) H. Landolt-R. Börnstein, Physik.-chem Tabellen II• Aufl. 165.

(²) Le costanti trovate dal Prof. Nasini sono le seguenti:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,38784 \; ; \; d_4^{20,3} = 1,07832 \; ; \; \frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0,35751 \; ; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 0,35967.$$

Anche per le anidridi l'entità della differenza portate dai singoli aggruppamenti atomici non può essere valutata che cou dubbia approssimazione, per mancanza di sufficiente materiale sperimen-

tale, in ogni modo prendendo in considerazione intanto il CH^2 si può formarsene un'idea dai confronti contenuti nella seguente tabella, nella quale vengono messe in rilievo le differenze sui valori medi trovati desumendoli dalla precedente.

Nome delle sostanze	Formula	$P\frac{(\mu_{H\alpha}-1)}{d}$	Valore di CH^2	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	Valore di CH^2
Anidride acetica	$C^4H^6O^3$	36,68		22,29	
			2+7,56		2+4,55
Anidride propionica	$C^6H^{10}O^3$	51,81		31,40	
			4+7,69		4+4,60
Anidride valerica	$C^{10}H^{18}O^3$	82,60		49,92	
		Media	7,62		4,52

Come si vede per la formola n^2 il valore che assume CH^2 nel passaggio dall'anidride acetica alla propionica è quasi normale, mentre per passare dall'anidride propionica alla valerica aumenta di + 0,04. Ora per l'anidride valerica sia che si aumenti la parte deficiente o si diminuisca la parte eccedente dei due valori calcolato e trovato colla differenza di 4,56 (calcolato) —4,52 (trovato) = 0,04 si arriva assai vicini, nel primo caso al valore trovato : 49,78+(0,04)4 = 49,94; nel secondo a quello calcolato : 49,91—(0,04)4 = 49,76. Per la formola n la deficienza è all'inversa; il valore per la rifrazione molecolare è più piccolo quello trovato del calcolato per il CH^2, tenendo conto anche qui di tutti i termini della serie, ma essendo però relativamente insignificante la differenza fra il valore medio trovato =7,62 e quello calcolato =7,60 non vi ha sensibile spostamento nelle cifre facendo le addizioni o sottrazioni eseguite sopra per la formola n^2.

Per il valore da attribuirsi al gruppo CH^2 nei composti di varie serie omologhe si notano delle differenze non sempre trascurabili, così, per es. agli ossidi alchilici spetterebbe quello di 4,582 per n^2 ed agli eteri 4,541 (1). Ma anche indipendentemente da ciò non mi sembra si possa escludere che non vi sia un aumento progres-

(1) Brühl, Zeit. f. ph. Chem. 7, 163.

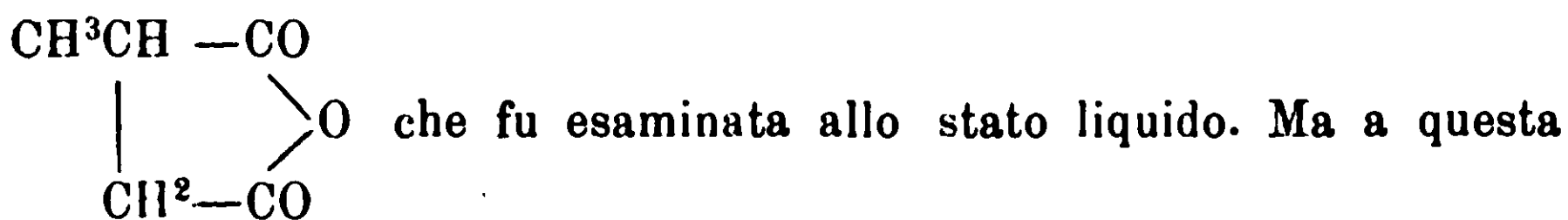
sivo dovuto all'influenza reciproca dei gruppi CH^2 contenuti nella molecola, qualunque sieno le perturbazioni portate da altri gruppi di atomi facienti parte della molecola stessa. Ma qui torna opportuno di avanzare un'altra questione e questa di indole pratica, e cioè, se gli aumenti che si osservano nei termini un po' elevati delle serie sieno da attribuirsi agli errori di osservazione che col crescere dei pesi molecolari vengono ingranditi in proporzione nel risultato finale. Ammettendo ciò senz' altro si deve allora anche ammettere che i valori trovati sperimentalmente sieno tanto più prossimi al vero quanto più semplice è la molecola e quindi più basso il valore rappresentante il peso molecolare.

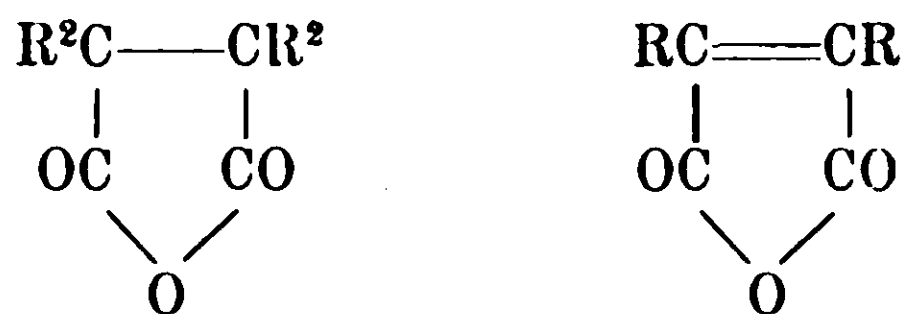
Si può obbiettare però che i termini più bassi delle serie omologhe danno quasi sempre dei valori più bassi di quelli previsti dalle regole, che per lo più al terzo o quarto termine si trovano numeri sperimentali e teorici concordanti e che poi incomincia lo aumento, il quale va spesso ad assumere quasi l' uniformità raggiunto che sia un certo limite. Da ciò ne verrebbe come conseguenza logica che nel caso delle anidridi col carbonio a legame semplice, o contengono l' ossigeno in condizioni tali da dare un valore un po' diverso da quello ammesso per altre combinazioni, oppurre il valore dell'ossigeno si conserva costante ed allora per il gruppo CH^2 le regole sommatorie di Gladstone e Landolt sono da modificarsi. Però modificando il valore dell'ossigeno non è improbabile che il valore di CH^2 sia pure da modificarsi secondo una regola che resta da determinarsi.

Il fatto della diminuzione della rifrazione osservata nelle anidridi ritengo però non sia da attribuirsi che per una parte limitata all'avere il CH^2 un valore relativamente basso nei termini inferiori e che vada aumentando col salire la scala della serie con una progressione che nel caso resterebbe da determinare. Mi sembra probabile che la causa principale della diminuzione debba

cercarsi nel gruppo
—CO
    >O, perchè vediamo tale diminuzione ac-
—CO

centuata anche in un composto relativamente molto semplice nel quale l' influenza dei CH^2 deve , in causa della sua costituzione, farsi poco sentire, cioè nell' anidride pirotartrioa (metilsuccinica)

$$\begin{array}{l} CH^3CH-CO \\ \quad | \qquad\quad \rangle O \\ CH^2-CO \end{array}$$

che fu esaminata allo stato liquido. Ma a questa si devono aggiungere le anidridi succinica e maleica, benchè esaminate in soluzione, ciscostanza questa che non pare sia tale in fine da giustificare certi dubbi che contro di essa furono sollevati. Le differenze trovate per queste due anidridi sono dello stesso ordine di quelle offerte dalle anidridi liquide.

Per quanto riguarda l'anidride maleica merita essa una speciale attenzione perchè si tratta del corpo meno complicato della sua specie. Certamente si può invocare *la regola dell'anomalia*, se così è permesso di chiamare, anche la diminuzione della rifrazione molecolare che si osserva in parecchi casi nei corpi più bassi delle serie, ma qui credo che il fatto di cui ora si tratta possa trovare spiegazioni in un altro ordine di idee. Innanzi tutto si deve por mente che abbiamo a che fare con un composto contenente un doppio legame, ora il dottor Carrara in un suo lavoro pubblicato nel 1893 [1] ha dimostrato che i doppi legami possono venire influenzati dagli alogeni il cui effetto è spesso un abbassamento del valore ottico. È quindi a domandarsi se il fatto osservato sull'effetto degli alogeni in certi casi non si ripete anche per l'ossigeno delle anidridi il quale abbassi il proprio o faccia abbassare anch' esso il valore dei doppi legami. In quanto alle anidridi maleica e succinica il loro comportamento può venire considerato sotto un altro aspetto. Fino ad ora non furono sollevate obbiezioni contro la loro formola di struttura che ci viene data dagli schemi seguenti:

per cui si possono considerare come dei nuclei eterociclici. Ora i prof. Nasini e Carrara [2] hanno messo in evidenza che per l'introduzione di un elemento estraneo in una catena ciclica, il potere

(1) " Influenza degli alogeni sul valore ottico dei doppi legami ". Gazz chim. XXIII, II.

(2) " Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici ". Gazz. chim. XXIV, I.

rifrangente ne viene diminuito, almeno nei termini più semplici della serie. Fra i composti esaminati dagli autori, che mi sembra trovino qualche analogia di costituzione colle anidridi succinica e maleica, vi ha il furano, al quale si può aggiungere l'alcole furanico, studiato dal dottor Gennari ([1]) in questo Istituto, i quali hanno dato dei valori molto inferiori a quelli preveduti colle regole sommatore consuete. Considerata la cosa da questo lato era da prevedersi una diminuzione del valore ottico delle due anidridi; ed è notevole che tale diminuzione è più accentuata nell'anidride maleica che contiene un doppio legame, il che la farebbe ancor più avvicinare al gruppo furanico.

Tutto ciò se può riteuersi accettabile per le due anidridi sopramenzionate non lo è per l'anidride pirocinconica (dimetilmaleica) la quale, accenna ad un aumento sensibile. Aumento che specialmente posto a confronto con quello del suo omologo inferiore, l'anidride maleica, non si può ragionevolmente attribuire al solo effetto dello accrescimento molecolare. Nè l'anidride pirocinconica è la sola della serie che sia stata esaminata perchè il Kanonnikoff ed il Knops hanno dato per l'anidride citraconica i valori seguenti per la rifrazione molecolare:

per la formola	n =42,45	(Kanonnikoff)	calcolato 39,08	diff.	+2,66
"	n =42,07	(Knops)	" 22,82	"	+2,27
per la formula	n^2=24,99	(Knops)	" 22,82	"	+2,17

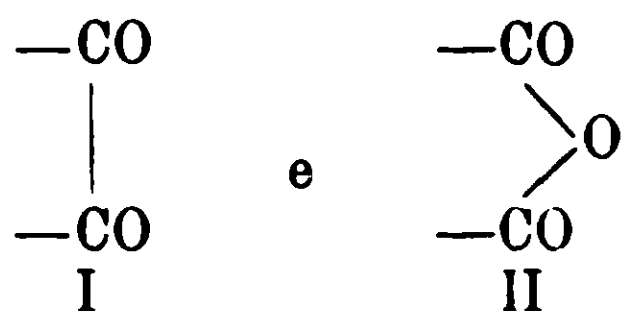
Non è improbabile che per la vicinanza dei gruppi alchilici al doppio legame e per la presenza di due CO ne risulti un insieme di fattori che fanno convergere le reciproche influenze verso un aumento del potere rifrangente totale del sistema molecolare. Anche in questo caso si poteva prevedere che ia deficienza notata nell'anidride maleica sarebbe cessata per dar luogo ad un incremento in una misura non adesso determinabile però, avvicinando queste anidridi cicliche ai corpi eterociclici nei quali l'introduzione di catene laterali fa diminuire la deficienza dei primi termini e fa accostare sempre più il valore trovato a quello dato dalle regole, anzi in certi casi per la presenza di fenili anche superare, come fu dimostrato dai Prof. Nasini e Carrara esaminando alcuni composti a nucleo chiuso. Fatto che sembra sia destinato a sempre più generalizzarsi.

([1]) Gazz. chim. XXIV, I.

Nella serie aromatica furono riscontrati i casi più frequenti di anomalie e i più forti aumenti dell'indice di rifrazione molecolare in composti contenenti talora più nuclei benzolici, talora anche uno solo. Il gruppo cinnamico è quello che diede le più salienti anomalie e l'aldeide cinnamica si distingue per il potere rinfrangente più elevato, ma a quanto sembra finora non è stata trovata una spiegazione soddisfacente.

Tutti e quattro i composti aromatici contenenti CO che qui presento contengono questo gruppo in condizioni diverse ed i risultati ottenuti non possono venire discussi nel loro insieme in tutti i particolari. In via generica l' incremento del valore ottico dovuto al carbonile sembra un fatto abbastanza generale nei compsti di varie serie ed in particolare di quelli aromatici che lo contengono allo esterno di nuclei ciclici; ed è in questa condizione che si trova in due di quelli da me studiati, mentre negli altri due si può ammettere, come vedremo, faccia parte di catene cicliche.

Alla prima categoria appartengono l'anidride benzoica e il benzile, tutti e due hanno dato un aumento, ma la prima quasi la metà del secondo. In tutti e due esistono due fenili in rapporto nello stesso modo con due carbonili e da questo lato quindi l'influenza dei fenili dovrebbe essere la stessa; per cui parrebbe di essere costretti ad ammettere che nei due corpi in questione tutta l'attività ottica debba ricadere nella porzione di molecola esterna ai nuclei :

```
—CO           —CO
 |               \
 |        e       >O
 |               /
—CO           —CO
 I             II
```

delle quali la prima appartiene al benzilo e la seconda all'anidride benzoica e in genere a tutte le ànidridi. Nel benzile i due CO stanno fra loro in diretto rapporto ed è in questo corpo appunto che si manifesta il maggiore aumento, significativo apparentemente perchè sembra evidente la reciproca influenza dei due carbonili. Neil' anidride benzoica invece i duo CO sono collegati per mezzo di un atomo di ossigeno, il quale, a quanto pare, tende nelle anidridi ad abbassare l'attività ottica.

Resta a vedere quale influenza esercitino i gruppi benzolici nei

composti nei quali entrano. Cercai di risolvere il problema, almeno in parte, col vedere se i gruppi benzolici esercitano una reciproca influenza allorchè fanno parte di un composto senza però trovarsi fra loro in diretto rapporto. Perciò esaminai degli idrocarburi aromatici nei quali i gruppi benzolici sono fissati ad uno stesso atomo di carbonio senza complicazioni di doppi legami. A tale scopo scelsi il difenilmetano, anche perchè si poteva esaminare allo stato liquido con facilità, ed il trifenilmetano. Come si rivela dalla tabella I e III i valori che hanno dato sono quasi normali, salvo piccole differenze in più, per cui fa d'uopo ammettere che i gruppi benzolici non collegati fra loro non si influenzino reciprocamente in modo sensibile.

Per l'aggruppamento $\begin{matrix}-\mathrm{CO}\\ | \\ -\mathrm{CO}\end{matrix}$ ho creduto di potere desumerne i dati dai composti più semplici che lo contengono e per dedurre la misura della sua attività ottica specifica ho raccolto nella piccola tabella seguente le rifrazioni molecolari dei composti dichetonici della forma R—CO—CO—R′, a uci ho aggiunto l'acido piruvico, coi quali presenta analogia di costituzione.

TABELLA VII.

		$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$		$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$		
		trovato	calcolato	trovato	calcolato	
Acido piruvico	$CH^3 . CO-CO-OH$	29,70	29,80			Perin, Brühl
Diacetile	$CH^3 . CO-CO-CH^3$	34,38	34,60	20,88	20,84	Nasini e Anderlini (1)
		34,28		20,84		Brühl (2)
Acetilpropionile	$CH^3 . CO-CO-C^2H^5$	41,73	42,20	25,30	25,31	Brühl (3)

(1) Journ. f. p. chem. 50, 100.

(2) Gazz. chim.

(3) Journ. f. p. chem. Ivi.

Come si vede le differenze sono in generale molto piccole e possono entrare negli errori di osservazione; tutto al più vi sarebbe un qualche accenno a diminuzione che riesce evidente solo per la formola *n*, ma è altresì da notare che si tratta qui dei termini più bassi delle serie.

La illazione immediata che si può ricavare sarebbe che i composti contenenti due CO in rapporto immediato, come è il caso di quelli ora considerati, non danno nessun aumento.

Da quanto precede si dovrebbe venire alle conclusioni seguenti: 1° che i gruppi fenilici non si influenzano otticamente quando fra loro non stanno in rapporto immediato, ma inseriti sopra uno stesso atomo di carbonio non collegato; 2° che due gruppi CO non si influenzano reciprocamente quando si trovano in diretto rapporto fra di loro e che sul sistema —CO—CO— vengono inseriti gruppi alifatici.

Invero con un numero di fatti così ristretto non si può innalzare una legge generale tuttavia tali e quali si presentano quelli sopraesposti non sono privi di importanza per quanto si riferisce alle considerazioni che vengono svolte avanti.

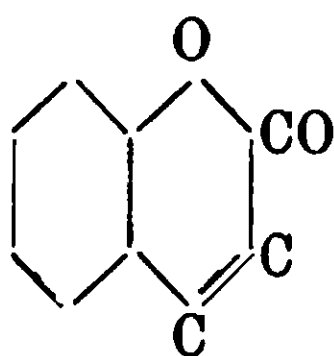
Non è ancora stabilito quale fattore rappresenti, rispetto all'attività ottica, il nucleo benzolico nelle varie e diverse forme di combinazioni in cui esso entra, ma anche dato che sieno nulle le attività del gruppo —CO—CO— e dei fenili nelle condizioni sopradescritte non altrettanto può dirsi quando le condizioni sono mutate, per modo che se prendiamo in disamina ciò che accade per il benzile e per l' anidride benzoica osserviamo un notevole aumento della rifrazione molecolare in entrambi, ma maggiore nel primo che nella seconda pur restando costante l' influenza dei fenili. Stando le cose in tali termini ne viene spontanea un' altra illazione: che, cioè, se fra due CO si interpone un atomo di ossigeno che li collega l' attività ottica di tutto il sistema ne viene diminuita. L'anidride benzoica, ad onta che abbia dato un valore sperimentale più alto del teorico, si comporta appunto come altre anidridi che tendono a dare valori più bassi, anzi l' anidride benzoica dà a tale presunzione un maggiore rilievo. D' altra parte riesce però evidente che l'aumento del potere rifrangente del benzile e dell'anidride benzoica non sono da attribuirsi esclusivamente più ad una che all' altra parte delle porzioni di molecola delle

quali sono costituiti nel modo posto in evidenza dalle due formolo schematiche seguenti:

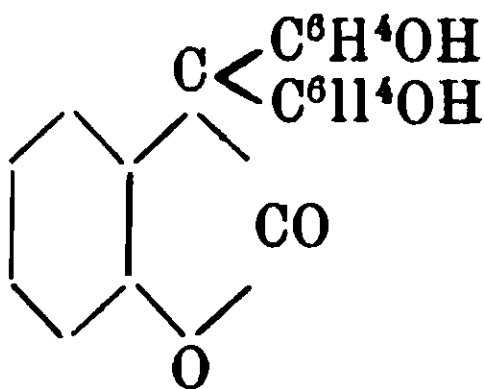
perchè giova ricordare che, tali aggruppamenti atomici per considerati nelle formo di combinazioni più semplici, si arriverebbe alle conclusioni: che tanto i gruppi fenilici nei sistemi molecolari omogenei che il gruppo dichetonico non portano aumento; e che il gruppo anidridico tende alla diminuzione dell'attività ottica.

La tendenza che manifesta il nucleo benzolico ad aumentare il potere rifrangente di certe forme di combinazioni in cui esso entra è cosa troppo nota perchè io abbia ad insistervi e quanto cra ho esposto e ciò che verrà in seguito sono fatti che confermano semplicemente quello che altri autori hanno già rilevato, ma a me sembra però non si possa escludere che anche il carbonile, in certe forme di composti, non porti con sè un contributo di attività ottica superiore a quella che gli verrebbe assegnata dalle regole nemmeno quando apparentemente, come nei dichetoni alifatici, ciò non avviene, perchè credo sia da tener presente quanto ho in altro luogo ricordato, che, cioè, i termini più bassi delle serie danno per lo più dei valori più bassi, ed il benzolo stesso non sfugge a questa regola, se così può chiamarsi. Anzi il fatto che i dichetoni alifatici danno dei valori sperimentali concordanti colle regole sommatorie verrebbe in appoggio a quanto ho ora avanzato appunto perchè sono i termini più bassi. La conclusione a cui si viene in seguito alle considerazioni ora svolte sarebbe presso a poco quella a cui venne Perkin, vale a dire: che il carbonile accumulandosi porta con sè un aumento. Una tale conclusione non si può accettare senza riserve, perchè non mi sembra sia quale apparisce a prima vista in certi composti, altre cause vi contribuiranno di certo quando il sistema degli aggruppamenti atomici nelle molecole si venga complicando, e ne sono esempio i composti aromatici nei quali i gruppi benzolici portano un contributo di attività forse preponderante, nè si può non ammettere mi sembra che nelle anidridi vi sia la tendenza all'abbassamento delle attività ottiche dei carbonili per causa dell'ossigeno che li collega.

L'aumento che si nota nella cumarina, benchè ragguardevole è ben al disotto di quello osservato nell' aldeide cinnamica; in tutte e due è contenuto il gruppo stirolico (intendendo con tale designazione indicare il gruppo acetilenico =C=C=) e dato che a questo gruppo sia da attribuirsi in gran parte l' esaltamento del potere rifrangente manifestato anche da altri corpi della serie cinnamica, la cumarina si comporterebbe come questi. Forse l' incremento relativamente limitato della cumarina che pur contiene un CO, e un —O— dipende dal trovarsi essi nella molecola parte integrante di una catena eterociclica come viene messo in evidenza dalla formola seguente:

```
         O
 /\  /\
|  ||  CO
|  ||  |
 \/  \//C
      C
```

Questo modo di vedere mi sembra che trovi appoggio nei fatti messi in luce dal lavoro dei Prof. Nasini e Carrara [1] sulle catene eterocicliche di cui tenni parola, quindi nella cumarina avverrebbe neutralizzazione delle attività per parte dell' ossigeno eterociclico agendo esso in senso inverso al gruppo stirolico, in misura disuguale, per modo che non resterebbero che le influenze del CO e del nucleo benzolico aumentate dall'attività residuale sopracennata.

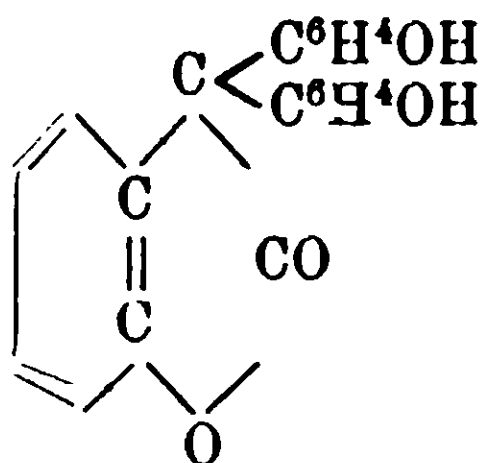
Di tutti i corpi presentati in questa memoria quello che ha dato il valore più elevato è la fenolftaleina la cui costituzione viene rappresentata colla formola :

```
         C<C6H4OH
           C6H4OH
 /\  /\
|  ||   CO
|  ||
 \/  \/
      O
```

L'aumento della rifrazione molecolare nella fenolftaleina sarebbe difficilmente spiegabile stando ai precedenti finora esposti non contenendo essa nè doppi legami, salvo bene inteso quelli dei gruppi

[1] Gazz. chim. XXIV, I, 27.

benzolici, nè più gruppi carbonilici. Però l'atomo di carbonio che sta in rapporto col nucleo benzolico, con due ossifenili ed il carbonile è probabilmente il centro da cui irradiano o a cui convergono le influenze che determinano un aumento dell'attività ottica tale da riflettersi su tutto il sistema molecolare, prevalendo sulla causa di indebolimento apportato dalla catena eterociclica costituente il gruppo lattonico. Un altro fattore di aumento potrebbe darsi che si dovesse ricercare nel trovarsi un doppio legame del nucleo benzolico fra i due atomi di carbonio ai quali si congiunge il resto della molecola nel modo come lo mostra lo schema seguente:

$$C<^{C^6H^4OH}_{C^6H^4OH}$$

```
        C<C6H4OH
         <C6H4OH
 //\  /  \
|    C
|    ||    CO
|    C
 \\/  \  /
       O
```

Questa ipotesi non può ora venire posta in discussione, perchè non ho sottomano dati sufficienti per farlo, mentre invece la prima supposizione trova appoggio nell'enunciato di Gladstone e nelle determinazioni del Prof. Nasini: e cioè: " quando in una molecola si hanno atomi di carbonio impegnati per tutte le valenze con altri atomi di carbonio doppiamente legati si ha un notevole aumento nella rifrazione e nella dispersione ".

Che questo sia il caso della fenolftaleina basta l'ispezione della sua formola per esserne edotti. A ciò si sarebbe tentati di aggiungere che l'accumularsi dei fenili in una stessa molecola non omogenea può di per se stesso essere causa efficiente di aumento anche allorquando i gruppi fenilici non si trovano in diretto rapporto fra loro, come avviene nella fenolftaleina, perchè come ha dimostrato il dottor F. Zecchini [1] per le basi feniliche l'accumularsi dei fenili porta con sè un forte aumento della rifrazione. Il Zecchini stesso poi comparando i risultati ottenuti colla difenil e la trifenilammina osserva che non vi ha proporzionalità nell'aumento per

[1] " Sopra no notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche ". Gazz. chim. XXIII, parte II.

l'introduzione del terzo fenile. Un tale incremento rigidamente proporzionale non è forse da attendersi, per le stesse considerazioni fatte a proposito degli eteri acetilenglicolici discutendo degli incrementi delle molecole, perchè ammesso che vi siano anche per gli indici di rifrazione, la proporzionalità oltre un certo limite cessa di manifestarsi e le proprietà fisiche diventano dei valori di natura additiva.

Acquista una speciale importanza il fatto che i fenili delle basi esaminate dal dottor Zecchini si trovano inseriti sull'azoto e non in diretto rapporto fra essi perchè è in opposizione con quello osservato per il di- e il trifenilmetano che contengono invece i fenili inseriti sul carbonio ed hanno dato valori normali. Ora nella fenolftaleina, come risulta dalla sua formola, i tre gruppi benzolici verrebbero a trovarsi nelle stesse condizioni come nel trifenilmetano quindi si dovrebbe concludere che l'accumularsi del fenile nella molecola della fenolftaleina non portando nessun aumento, quello osservato sia da ascriversi per intiero alla porzione di molecola costituente il gruppo lattonico, il quale viceversa non solo non dà aumenti, ma tende se mai alla diminuzione. Ci troviamo davanti a dei fatti contraddittori, da una parte gli aumenti delle basi feniliche, del benzile, dell'anidride benzoica ecc. dall'altra il nessun aumento degli idrocarburi polifenilici. Ritengo però che la contraddizione sia più apparente che reale, perchè fa d'uopo ricordare che il mancato aumento si riscontra nei corpi omogenei, mentre gli aumenti si verificano in quelli non omogenei e quindi l'aumento della fenolftaleina deve essere subordinato ai gruppi fenilici che o fanno parte o si trovano inseriti sopra una catena eterociclica.

Conclusioni generali.

I fatti finora esposti considerati obbiettivamente e senza preconcetti possono servire a mettere in guardia contro il pericolo di dedurre delle conclusioni intorno alla costituzione di alcuni composti, contenenti ossigeno sotto varie forme, basandosi sopra differenze dei valori ottici, talora piccole, che tali composti offrono in confronto colle regole sommatorie. È probabile che le proprietà ottiche dei composti organici in generale possano servire di utile mezzo diagnostico per stabilire la loro costituzione chimica, ma a

patto di tenere il debito conto di tutte le modalità che si presentano in riguardo ai rapporti fra gli elementi e fra i gruppi atomici che fanno parte delle molecole organiche. Io non pretendo certo di avere esposto delle proposizioni dimostrate, ma mi sono limitato di dare quà e là qualche sguardo d'insieme senza prendere in esame analitico il materiale sperimentale disponibile, perchè ciò sarebbe stato ora intempestivo, e per conseguenza le dimostrazioni in parecchi punti restano da darsi.

L'idea più volte espressa dal Prof. Nasini che le proprietà ottiche potranno avere delle applicazioni pratiche per stabilire la costituzione dei composti organici perchè non si incominci dal creare delle regole generali, ma ci si limiti a bene stabilire delle regole parziali per singoli gruppi di sostanze, trova sempre più l'appoggio dei fatti che vanno lentamente accumulandosi.

Limitando ora le considerazioni nel campo dei composti ossigenati contenenti il gruppo CO, di più ancora, limitandole alle anidridi, sembra che in questi composti si debba ammettere per l'ossigeno un valore un po' diverso da quello spettante all'ossigeno dei composti appartenenti ad altre classi, ed è per lo meno dubbio se non sia da ammettersi un ossigeno anidridico come è stato ammesso un ossigeno eterico.

Ma dato che un sufficiente materiale sperimentale permetta di venire ad una tale conclusione restano varie altre questioni da risolvere, perchè le anidridi aventi la forma degli ossidi alchilici della serie alifatica e le anidridi interne degli ossiacidi e di certi acidi bibasici saturi non sembra si comportino come quelle di acidi, pure bibasici, ma non saturi. È probabile che anche fra le anidridi delle altre serie si presentino delle modalità nel comportamento ottico subordinate alla loro struttura molecolare, come sembra accenni l'anidride benzoica e tendono a provarlo alcune esperienze che verranno pubblicate allorquando saranno in numero sufficiente.

È possibile che la comparazione dei composti della stessa funzione chimica ma appartenenti a serie diverse possa prestare delle utili indicazioni nei riguardi della rispettiva costituzione, ma la cosa cambia di aspetto quando si tratta di decidere nei casi di forme tautomere, perchè le divergenze dalle regole sommatorie, quando stanno al disotto dell'unità; possono dipendere da altre

cause oltre che dalla posizione e forma di collegamento dell'ossigeno. Certamente le poche esperienze qui raccolte non possono tagliar corto in talune questioni, qua e là accennate, ma data la presenza di uno o più carbonili in una molecola, la esistenza di doppi legami, di gruppi ciclici, l' inserzione di catene laterali di natura differente su questi, i rapporti in cui si trovano i vari gruppi nella molecola ed in fine l'incremento molecolare possono forse diventare altrettanti quesiti che convenga risolvere rispetto alle attività ottiche.

Le cosidette anomalie che le ricerche spettrometriche vanno continuamente accumulando non si è cercato di coordinarle in modo sistematico c finora vennero poco più che semplicemente registrate nel numero dei fatti scientifici. Considerando le cose affatto obbiettivamente si comprende che la sistemazione delle anomalie può determinare un indirizzo un po' diverso da quello consistente più che altro nell'attribuire ad un dato elemento o ad un dato gruppo atomico tutta l' attività ottica determinante le variazioni senza tener conto di quella portata dagli altri gruppi, i quali in determinate contingenze, possono per parte loro contribuire a determinare le anomalie di tutto il sistema molecolare per concomitanza di azioni specifiche. Potrebbe darsi quindi che in molti casi si abbia a modificare il concetto che tutta l' anomalia dell' attività ottica dei composti organici risieda sull'elemento eterogeneo, se così può chiamarsi ciò che non è carbonio ed idrogeno, anche considerando le diverse attitudini di valenza che può manifestare.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Aprile 1895.

Sopra alcuni bromoderivati della serie della canfora [1];

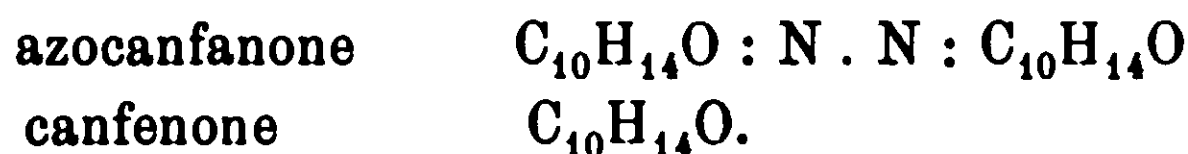
nota di A. ANGELI ed E. RIMINI.

(*Giunta il 27 giugno 1895*).

Come uno di noi ha avuta occasione di dimostrare, il monochetazocanfadione $C_{10}H_{14}ON_2$, perdendo una parte oppure tutto il suo

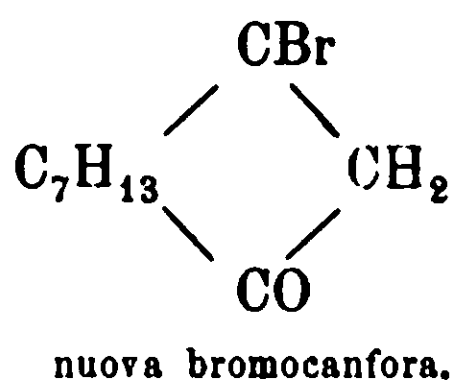
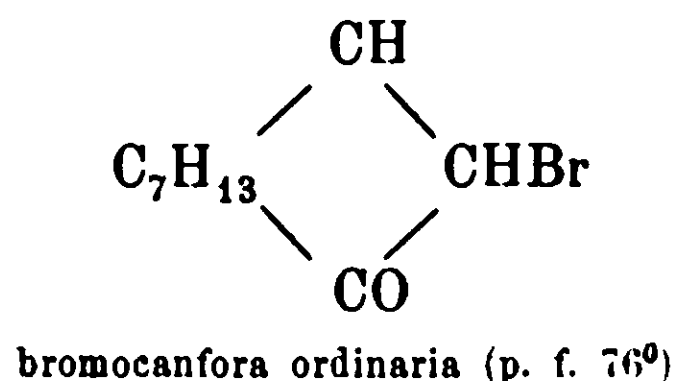
[1] Presentata alla R. Accademia dei Lincei nella seduta del 5 maggio 1895.

azoto dà origine a due nuovi composti, che secondo la nomenclatura proposta da A. von Baeyer, vennero chiamati:

azocanfanone	$C_{10}H_{14}O : N . N : C_{10}H_{14}O$
canfenone	$C_{10}H_{14}O$.

Il canfenone presenta tutti i caratteri di un composto non saturo; esso scolora facilmente il permanganato e per azione dell'idrogeno nascente si oonverte nuovamente in canfora. Per addizione di una molecola di acido bromidrico, dà un composto che fonde a 113° e che ha la composizione:

$$C_{10}H_{14}O . HBr .$$

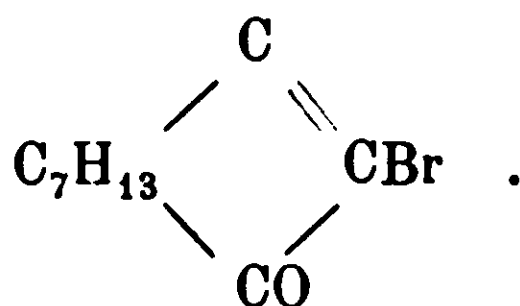
Si tratta quindi di una bromocanfora isomera all'ordinaria (p. f. 76°); la nuova sostanza per trattamento con potassa alcoolica rigenera con tutta facilità il canfenone. La diversa costituzione fra la bromocanfora ordinaria ed il composto da noi ottenuto si potrà esprimere per mezzo delle formolo:

bromocanfora ordinaria (p. f. 76°) — nuova bromocanfora.

Il canfenone addiziona del pari una molecola di bromo. Dal prodotto liquido che in tal modo si ottiene, la potassa alcoolica elimina con tutta facilità acido bromidrico, per formare un magnifico composto cristallino che fonde a 70°.

L'analisi condusse alla formola:

$$C_{10}H_{13}BrO$$

che corrisponde a quella di un monobromocanfenone. La struttura della nuova sostanza si potrà rappresentare per mezzo dello schema:

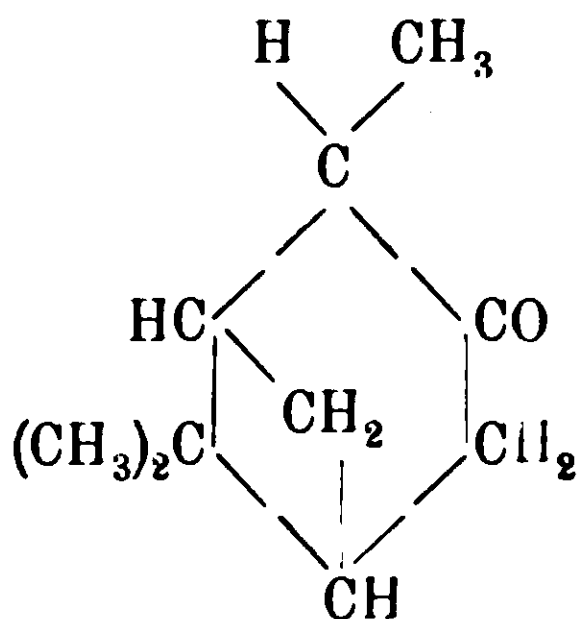
C
C_7H_{13} CBr .
CO

Queste reazioni dimostrano quindi in modo non dubbio che nella canfora e nel canfenone sono rispettivamente contenute le catene:

$$—CO \,.\, CH_2 \,.\, CH—$$

e

$$—CO \,.\, CH : C —$$

La formola che Bredt ha ultimamente proposto per la canfora [1] è quella che oggigiorno viene accettata dalla maggioranza dei chimici : noi faremo osservare che anche lo schema

```
              H    CH3
               \  /
                C
               / \
              /   \
         HC /       \ CO
           |\        |
           | \  CH2  |
 (CH3)2C   |    |     | CH2
            \   |    /
             \  |   /
                CH
```

si presta egualmente bene per interpretare la maggior parte delle trasformazioni di questa interessante sostanza.

Bologna, Giugno 1895.

---

(1) Berl. Berichte, **26**, 3047.

Sopra alcune nuove eccezioni alla legge del congelamento;

nota di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 18 giugno 1895*).

Pubblico in questa nota i risultati di alcune determinazioni crioscopiche, che costituiscono un nuovo contributo sperimentale portato alla ricerca delle relazioni esistenti fra la costituzione chimica dei corpi e la loro capacità a formare soluzioni solide. Il tempo limitatissimo e le difficoltà incontrate nella preparazione del necessario materiale sperimentale, non mi hanno permesso di dare, come avrei voluto, una maggiore estensione alle mie ricerche. Le poche esperienze, che formano l'argomento di questa nota hanno tuttavia un certo interesse, perchè servono di conferma alle vedute e previsioni già formulate in un lavoro precedente (1).

In questo ho dimostrato che gli acidi carbopirrolico e tiofencarbonico nonchè gli acetilpirroli e l'acetotienone, disciolti rispettivamente nell'acido benzoico e nell'acetofenone presentavano lo stesso caratteristico comportamento crioscopico anormale osservato per le soluzioni benzoliche di pirrolo e di tiofene.

Ciò indusse a formulare, come probabile, la seguente tesi: *il comportamento crioscopico anormale, che si osserva fra due corpi ciclici capaci di formare tra di loro soluzioni solide, continua a sussistere per quei derivati di essi, che rispettivamente si corrispondono* (2).

Paternò e Montemartini con un loro recente lavoro (3) avendo acquistato alla crioscopia un nuovo ed assai utile solvente, il pa-

(1) Gazz. chim. ital 1894. Parte II, pag. 229.

(2) Credo necessario far notare a proposito di questa e di altre simili regole, che esse non possono nè devono essere intese come leggi generali, ma semplicemente quale espressione riassuntiva dei fatti finora osservati. La facoltà di due sostanze di formare delle soluzioni solide, che sembra determinare il comportamento crioscopico anormale da me in tali casi osservato, è evidentemente una proprietà costitutiva che dipende probabilmente nello stesso modo dalla costituzione chimica dei corpi organici, come le relazioni di isomorfismo e di morfotropia. Perciò è da prevedersi che ci saranno molte eccezioni a tali regole, come già io stesso ho potuto in alcuni casi constatare.

(3) Gazz. chim. ital. 1894, parte II, pag. 197.

raxilene, mi hanno dato occasione di verificare, se la legge sovraenunciata trovava una nuova conferma relativamente agli omologhi corrispondentisi del benzolo, del pirrolo e del tiofene. Già questi autori hanno trovato, che il pirrolo ed il tiofene sciolti nel paraxilene danno abbassamenti del punto di congelamento normale, ed essi pure notano che tale fatto è pienamente in accordo con le norme dedotte dalle esperienze mie e di altri.

Nel medesimo solvente era invece da aspettarsi secondo la regola summentovata, un comportamento crioscopico anormale per l'*αα-dimetilpirrolo* e l'*αα-dimetiltiofene.* Ho preparato sinteticamente questi corpi partendo dall' acetonilacetone e seguendo in tutto le prescrizioni date da Paal (¹).

Il paraxilene della fabbrica Kahlbaum venne distillato dapprima frazionatamente sul sodio metallico e poscia sottoposto ad una cristallizzazione frazionata. Il prodotto così purificato fondeva a 13°,67.

Per controllarne ulteriormente la purezza ho eseguite alcune determinazioni crioscopiche sciogliendovi qualcuna delle sostanze già studiate da Paternò e Montemartini. Ho scelto fra esse la naftalina, il pirrolo e la piperidina; e queste due ultime anche nell'intento di confermare con nuove misure il loro comportamento normale e porlo di confronto con quello presentato invece dal dimetilpirrolo e dal dimetiltiofene.

Per calcolare i pesi molecolari ho adottato come costante del paraxilene il numero 43 proposto dal Prof. Paternò, ed il quale assai bene si accorda con la teoria.

Naftalina $C_{10}H_8 = 128.$

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
1,8750	0°,68	117
2,5510	0 ,91	120

Pirrolo, $C_4H_5N = 67.$

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,9208	0°,590	67,1
1,6246	0 ,995	70,2
2,7750	1 ,630	73,2
4,6010	2 ,500	79,1
6,9570	3 ,460	86,0

(¹) Berichte, XVIII, 2254.

Piperidina, $C_5H_{11}N = 85$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,5192	0^0,255	87,5
1,5306	0 ,750	87,8
2,5933	1 ,265	88,1
4,2046	2 ,070	89,4
0,5633	0^0,285	88
1,3216	0 ,650	87

αα-Dimetilpirrolo, $C_6H_9N = 95$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,7515	0^0,30	107,7
1,5418	0 ,65	102,0
2,4470	1 ,01	104,1
3,3072	1 ,18	120,5
6,2004	2 ,20	121,1 (1)

αα-Dimetiltiofene, $C_6H_7S = 112$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,6296	0^0,21	129
1,3882	0 ,48	124
2,4943	0 ,85	126,2
3,3605	1 ,13	128
6,0498	1 ,99	131
8,2609	2 ,69	132

Questi risultati confermano in modo soddisfacente la previsione fatta. È ben vero, che l' anomalia del dimetilpirrolo ed anche se si vuole quella del dimetiltiofene sono poco spiccate. Ma d' altra parte l'andamento caratteristico del fenomeno alle diverse concentrazioni, quasi sempre osservato in casi simili non lascia dubbio sulla causa che produce questo comportamento crioscopico anormale.

L'anomalia risalta maggiormente se si confrontano i pesi mole-

(1) Essendomi mancato il materiale non ho potuto, come sarebbe stato mio desiderio, ripetere queste due ultime determinazioni.

colari del dimetilpirrolo con quelli forniti dal pirrolo sciolto nello stesso idrocarburo.

Una ulteriore conferma della regola summentovata l'ho ottenuta determinando il punto di congelamento delle soluzioni di *αα-ditienile* in difenile. Nella precedente memoria pubblicata con Montanari avevo già detto, che mentre il comportamento crioscopico perfettamente normale dei due dietinili in soluzione benzolica, rilevato da Auwers, era naturalissimo, prevedevo invece che essi avrebbero fornito abbassamenti più piccoli dei teorici se disciolti nel difenile. Ora lo stesso Auwers (1) in un successivo lavoro prendendo nota delle mie previsioni, esprimeva il desiderio di vederle confermate con l'esperienza.

Io ho scelto per le mie esperienze l'*αα-ditienile*, come più facilmente accessibile, preparandolo dal tiofene per trattamento con acido solforico alquanto fumante, secondo le prescrizioni di Töhl (2). Questo composto, purificato per cristallizzazione dall'alcool acquoso, fondeva a 93°.

Disciolto in difenile fornì i seguenti numeri :

αα-Ditienile in difenile.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,9280	0°,42	176,7
2,2140	1 ,00	177,1
4,0100	1 ,76	182,0

Peso molecolare calcolato per $C_8H_6S_2 = 166$.

L'anomalia benchè lieve anche in questo caso, non può esser dubbia: e risalta maggiormente se si confrontano i sovranotati numeri con quelli ottenuti da Auwers (3) per l'*αα-ditienile* in soluzione benzolica :

concentrazione	peso molecolare
1,380	164
3,025	161
5,640	163
6,835	165
8,150	166

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. XV, pag. 55.
(2) Berichte, XXVII, 665.
(3) Berichte, XXVI, 1546.

Si può dire ora, con quasi certezza, non solo che il ββ-*ditienile* sciolto in difenile sarà esso pure anormale, ma altresì, che l'anomalia sarà molto più spiccata attesochè questo composto fonde a temperatura molto più elevata dell'isomero.

Da alcune esperienze rese note nel precedente lavoro già citato, parrebbe che tanto l' isomeria di struttura, quanto quella geometrica non entrino per nulla ad influire sulla capacità delle sostanze di sciogliersi allo stato solido o di formare mescolanze isomorfe.

Di fatto l'apiolo è con l' isapiolo identico per funzione chimica e per costituzione: la sola differenza fra queste due sostanze sta nel diverso posto occupato dal doppio legame nel gruppo " C_3H_5 ": eppure i pesi molecolari forniti dall'apiolo sciolto nell'isapiolo coincidono quasi con i teorici. Parimenti le soluzioni di acido isocrotonico nell'acido crotonico seguono esattamente la legge generale del congelamento.

Lo stesso fatto si ripete per le soluzioni di pirocatechina e di idrochinone in resorcina.

La resorcina, scelta come solvente fu purificata accuratamente, prima distillandola, poi cristallizzandola dall'alcool.

Fondeva a 110°,1. Di essa il dottor Montanari determinò l' abbassamento molecolare costante, sciogliendovi delle sostanze a comportamento crioscopico presumibilmente normale :

Solvente : *Resorcina.*

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molecolare
Benzammide, $C_7H_7N = 105$.		
0,8571	0°,464	65,5
Timol, $C_{10}H_{14}O = 150$.		
1,2307	0°,535	65,2
2,3538	0 ,940	59,9
4,5529	1 ,750	57,6
Apiolo, $C_{12}H_{14}O_4 = 222$.		
1,1478	0°,340	65,7
2,0044	0 ,600	66,4
3,9300	1 ,150	64,9

Fenilcumalina, $C_{11}H_8O_2 = 172$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molecolare
1,2164	0°,455	64,3
2,7656	1 ,055	65,6

Da queste misure la depressione molecolare costante della resorcina risulta presso a poco uguale a 65. Ora allo stesso numero all'incirca si giunge impiegando come sostanze disciolte la pirocatechina e l'idrochinone.

Pirocatechina, $C_6H_6O_2 = 110$.

Fu purificata accuratamente cristallizzandola dal benzolo. Fondeva a 104-105°.

1,1543	0°,700	66,7
2,3213	1 ,375	65,1

Idrochinone, $C_6H_6O_2 = 110$.

Lo si purificò cristallizzandolo dall'acqua. Fondeva a 170°. Le sue soluzioni in resorcina col riscaldamento imbruniscono rapidamente. A questa parziale decomposizione sono forse da attribuire i valori, alquanto elevati, delle depressioni molecolari, che ho ottenuti :

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molecolare
1,1760	0°,745	69,6
2,3457	1 ,480	69,4

È senza dubbio notevole e fors' anche strano, che la pirocatechina, la quale è anormale in fenolo, fornisca abbassamenti molecolari quasi teorici se viene disciolta in resorcina. Questo fatto prova la difficoltà di enunciare, relativamente a questo fenomeno, delle leggi generali : ma in pari tempo dimostra nuovamente, che la funzione chimica non influisce sul manifestarsi o meno di quelle speciali anomalie la causa delle quali va ricercata unicamente nella formazione di soluzioni solide.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Giugno 1895

Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente;

nota di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 18 giugno 1895*).

In una nota con lo stesso titolo della presente, il Prof. Paternò [1] fa alcune osservazioni a proposito di un lavoro pubblicato dallo scrivente e da Montanari [2] alla fine del decorso anno nella Gazzetta Chimica italiana.

Le obbiezioni del Prof. Paternò mi sembrano più che altro derivare dall'aver egli dato ad nlcune proposizioni contenute in quel lavoro, un' interpretazione alquanto diversa dalla nostra. Egli si propone specialmente di dimostrare la insussistenza di una regola espressa nel lavoro summentovato e che risguarda il comportamento crioscopico anormale dei corpi ciclici ossidrilati : inoltre afferma che tale comportamento anormale è dovuto, non all' analogia di costituzione fra il solvente e il corpo sciolto, come noi sostenemmo, ma bensì alla funzione chimica dei corpi considerati.

Innanzi tutto mi sia concesso riferire qui testualmente le parole con le quali fu enunciata la regola, che è peculiarmente l'oggetto delle critiche mosse dal Prof. Paternò. Nella memoria citata a pag. 237 è detto : " . . . . . . si è indotti a credere che tutti i derivati " para " faranno eccezione o per lo meno si allontaneranno dalla regola *finora verificatasi*, secondo la quale ogni corpo ciclico, che differisce dal solvente per un solo ossidrile o per un gruppo amminico deve, disciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici minori dei teorici ".

Le parole " *finora verificatasi* " sfuggite evidentemente al Prof. Paternò, poichè non citate nella sua pubblicazione, ristringono il significato della mentovata proposizione nei suoi veri limiti, che non appaiono invece agli occhi di chi leggesse soltanto la nota del Prof. Paternò.

In quella memoria non si ebbe la pretesa di enunciare in base

(1) Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, 1895, Anno IV, 1° semestre, pag. 318 e Gazz. chim., 1895, parte I, pag. 411.

(2) Gazz. chim. ital., 1894, parte II, pag. 229.

a dati sperimentali ancora scarsi, una legge generale insofferente di eccezioni: ma bensì s'intese soltanto di riassumere in una frase i risultati delle esperienze *fino allora* eseguite. E questi, nonchè come vedremo, alcuni di quelli forniti di recente dallo stesso Prof. Paternò, inducono a ritenere che realmente quella regola sia in massima di indole generale, ma suscettibile di eccezioni fra le quali sono annoverate quello presentate dai para-derivati.

Un'altra eccezione venne ora trovata dal Prof. Paternò nel paraxilenol $C_6H_3\begin{matrix}CH_3 & (1) \\ CH_3 & (4) \\ OH & (2)\end{matrix}$, il quale sciolto nel paraxilene non presenta l'anomalia caratteristica dei corpi, che formano col solvente soluzione solida: ma soltanto quella, comune a quasi tutti i corpi idrossilati, che si esplica in modo ben diverso dalla prima. Onde è sopratutto importante tenere ben distinte le due specie di anomalie aventi cause diverse, quantunque esse talvolta possano trovarsi riunite in determinate soluzioni. E questa distinzione, basata sulle diverse cause che producono le anomalie del comportamento crioscopico, opportunamente accennata dal Prof. Paternò in principio della sua nota, sembra poi in seguito dimenticata.

Egli di fatto è d'opinione, che le anomalie riscontrate nel comportamento dei fenoli nei vari solventi e generalmente un fenomeno dovuto alla loro funzione chimica. Su ciò nessun dubbio ed io credo anzi, che le numerose esperienze di Raoult, Paternò, Beckmann ([1]) ed Eykmann ([2]) abbiamo provato questo fatto in modo che esso non ha bisogno di nuova conferma.

Ma questo è vero soltanto finchè si considerano le anomalie prodotte da una sola causa comune: cioè dalla tendenza dei corpi con ossidrile a formare molecole complesse. Ora non è a questa categoria di anomalie quella a cui si riferisce la regola infirmata dal Prof. Paternò ed enunciata nella memoria mia e del Montanari: e nessuna delle mie pubblicazioni si riferisce alle già notissime e bene spiegate eccezioni alle leggi delle soluzioni diluite presentate dai fenoli in genere, dalle ossime, dagli alcooli e dagli acidi.

È noto che per gli alcooli, per le ossime, per i fenoli in mas-

([1]) Zeitschrift für Phys. Chemie vol. II, 715.

([2]) Idem IV, 497.

sima, i valori dei pesi molecolari ottenuti in soluzione benzolica, tanto col metodo crioscopico quanto con quello ebullioscopico, raggiungono od almeno si avvicinano assai a quelli teorici quando la soluzione è diluita; laddove i pesi stessi crescono più o meno rapidamente con l'aumentare della concentrazione. E questo comportamento si ripete per gli stessi corpi sciolti in altri idrocarburi (*naftalina. difenile, paraxilene, difenilmetano* ecc....) come pure per le soluzioni in *bromuro di etilene* e in *nitrobenzina*: è meno spiccato, mà ancora sensibile, nelle soluzioni in *anetolo*, *azobenzolo*, *benzofenone* e cessa infine di verificarsi se il solvente è esso medesimo un fenolo od un acido. Di fatto l'acido benzoico (che fornisce pesi molecolari doppi in soluzione di benzolo, naftalina, difenile, fenantrene ecc.....) non fa più menomamente eccezione alla legge di Raoult e van't Hoff quando è sciolto in acido acetico, fenilpropionico, stearico, caprinico ecc....., nonchè nel fenolo e nel timolo; e così pure gli alcooli, le ossime, il fenolo ordinario sono pure normali se sciolti in fenolo, nel timolo, negli acidi.

Ora il ripetersi dello stesso fenomeno per uno stesso corpo in solventi così diversi fra di loro come quelli citati, fa sì che non solo la supposizione che queste anomalie dipendano da analogia di costituzione fra solvente e sostanza sciolta perde molto del suo valore (¹) (così si esprime il Prof. Paternò) ma io non esiterei a dire, che sarebbe assurdo il volerla ammettere. Il Prof. Paternò riconoscerà senza dubbio che io non ho mai invocato l'analogia di costituzione per spiegare anomalie, la causa delle quali risiede unicamente nella formazione di molecole complesse.

In questo proposito giova ricordare, che rispetto al caso speciale delle soluzioni di fenolo in benzolo, io feci rilevare che il fenolo non si comportava in modo identico a quello seguito generalmente dagli altri corpi idrossilati. Nella mia prima memoria col titolo " sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente (²) " a pag. 370 scrivevo : " io ritengo assai più prossimo al vero ammettere che il fenolo in soluzione

(¹) Questa stessa obbiezione del Prof. Paternò era anzi già stata posta da me e Ferratini a proposito degli acidi (Gazz. chim., 1892, parte II, pag. 267); ed implicitamente la ritenevamo estesa ai corpi con ossidrile, l'anomalia dei quali presenta pure la stessa caratteristica di mantenersi inalterata in svariatissimi solventi.

(²) Gazz. chim., 1893, parte II.

benzolica sfugga alle leggi che regolano il congelamento delle soluzioni per due cause riunite, e cioè prima per formazione di soluzione solida col solvente ed in secondo luogo per la sua tendenza, comune a quasi tutti i corpi idrossilati, a formare molecole complesse „.

Le ragioni, che stanno in favore di tale supposizione, e che a suo tempo ho svolte sono :

1° Per gli alcooli, per le ossime, pel timolo e ora si può aggiungere per lo xilenolo in soluzione benzolica a piccola concentrazione si raggiungono o quasi, tanto col metodo crioscopico, quanto col metodo ebullioscopico, i pesi molecolari teorici. Il che non avviene pel fenolo in soluzione benzolica.

2° I due naftoli, (i quali sciolti in benzolo sono quasi normali) disciolti in naftalina danno effetti pei quali viene palese la formazione di soluzione solida. Anzi il β-naftolo e la naftalina costituiscono appunto una vera miscela isomorfa. Quindi non era fuori di luogo supporre che nelle soluzioni perfettamente corrispondenti per costituzione chimica, di fenolo in benzolo avvenisse lo stesso fenomeno.

3° Quando si determina il peso molecolare del fenolo in benzolo col metodo ebullioscopico, si ottengono a bassa concentrazione dei pesi molecolari molto prossimi ai teorici. Il divario rilevante che esiste fra il peso molecolare ottenuto coi due diversi metodi alla stessa concentrazione :

Soluzione di fenolo (m = 94) in benzolo.

Concentrazione	Peso molecolare col metodo crioscopico	Peso molecolare col metodo ebullioscopico
2,5 p. % circa	169	109,

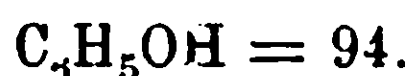
non si potrebbe logicamente attribuire ad una maggior forza dissociante acquistata dal benzolo alla temperatura dell' ebollizione, poichè il maggior numero degli altri corpi idrossilati e carbossilati danno coi due metodi in soluzione benzolica pesi molecolari quasi identici, ed in proposito il Beckmann riassumendo i suoi risultati così si esprime (1) : „ Die 75° über dem Gefrierpunkt lie-

(1) Zeitschrift f. Phys. Chem vol. VI, pag. 445.

gende Temperatur hat die bei der Gefriermethode beobachteten Anomalien im wesentlichen bestehen lassen „.

Ma anche le nuove determinazioni del Prof. Paternò parlano, mi pare, in favore del fin qui detto. Poniamo di confronto i risultati delle determinazioni di pesi molecolari eseguite col fenolo in benzolo ed il paraxilcne :

Fenolo in benzina *Fenolc in paraxilene*

$C_6H_5OH = 94.$

	Concentrazione	Peso molecolare	Concentrazione	Peso molecolare
(Beckmann) (1) . .	0,3370	144	—	—
„	*1,1990*	*153*	*1,251*	*97,9*
(Paternò)	2.4465	168,9	2,765	106,7
„	3,7396	175,6	4,874	120,1
„	4,8853	178,8	6,813	129,4
„	9,8152	206,7	9,759	146,7

In base a questi risultati non parmi che si possa concludere col Prof. Paternò " che il fenolo si comporta in modo identico nella benzina e nel paraxilene „. È evidente invece che il peso molecolare trovato pel fenolo sciolto in paraxilene tende al valore teorico e lo raggiunge senza dubbio a concentrazione inferiore all' 1 per cento, laddove sciolto in benzolo ne rimane sempre notevolmente discosto anche a concentrazione del 0,3 per cento. E ciò perchè per la prima soluzione, vi è una sola causa di anomalia comune ai corpi idrossilati, cioè la formazione di molecole complesse man mano dissociate dal solvente ; nella seconda vi ha inoltre la formazione di soluzione solida tra il fenolo e il benzolo, causata questa dall' analogia di costituzione dei due corpi , e sulla quale non influisce per nulla la diversa concentrazione.

Per il paraxilenolo, il quale non forma soluzione solida con il

(1) Zeitschrift f. Phys. Chemie vol. VI, pag. 445.

paraxilene, abbenchè i precedenti risultati inducessero a credere che ciò potesse avvenire, si osserva l'identico comportamento tanto in soluzione benzolica quanto in soluzione di paraxilene.

Ma in modo ancora più evidente viene confermata la suaccennata regola dalle determinazioni eseguite in difenilmetano. In questo solvente il Prof. Paternò ha studiato il comportamento del fenolo e quello del fenolbenzilato o p–ossidifenilmetano. Poniamo di confronto i risultati di queste determinazioni :

Solvente : *difenilmetano :* abbassamento molecolare = 66.

Corpo sciolto : *Fenolo,* $C_6H_6O=94$. *p–Ossidifenilmetano,* $C_{13}H_{14}O = 184$

Eykman [1]		Paternò		Paternò	
Concentrazione	Peso molec.	Concentrazione	Peso molecolare	Concentrazione	Peso molecolare
—	—	0,4666	105,6	—	—
1,164	105,2	1,2392	108,6	1,0528	407,5
2,596	109	2,0588	110,8	—	—
—	—	3,7254	122,6	—	—
5,205	119	5,6715	138,3	6,6270	455,5
7,130	127	8,7941	154,7	—	—
—	—	16,6056	173,5	17,1838	489,9

Rispetto al fenolo si vede, che a deboli concentrazioni il suo peso molecolare è già assai vicino al teorico e che accenna a raggiungerlo a concentrazione ancora minore. Questo non è quindi che un altro caso della solita anomalia propria della funzione fenolica. Ma quando nello stesso idrocarburo il Prof. Paternò discioglie una sostanza che non ne differisce che per un ossidrile, qual è il fenolbenzilato (o p–ossidifenilmetano), realizzando così il caso

[1] Zeitschrift für Phys. Chemie IV, pag. 501.

di una di quelle soluzioni rispetto alle quali specialmente fu enunciata da me e da Montanari la regola in questione, si ha realmente nel comportamento crioscopioco un'anomalia assai spiccata, ben diversa nelle cause e negli effetti da quella propria in genere ai fenoli.

Rispetto alla ragione di questo comportamento *affatto anomalo*, la supposizione più logica a farsi è quella che in questo caso avvenga nel congelamento della soluzione una parziale separazione del corpo sciolto con il solvente. Ciò del resto, come è noto, si potè provare sperimentalmente nel caso della soluzione di β-naftolo in naftalina, la quale, per le relazioni di costituzione chimica che intercedono fra solvente e corpo sciolto, è perfettamente paragonabile a quello dell'ossidifenilmetano in difenilmetano.

La nuova conferma che il Prof. Paternò si aspettava alla regola da lui infirmata, risulta quindi pienamente da queste esperienze; e di più non si può che pel fenobenzilato in difenilmetano l'allontanamento dal caso normale sia maggiore che per qualunque altro fenolo in qualsiasi altro dei solventi studiati, dacchè il β-naftolo è tanto anormale sciolto in naftalina che ne innalza addirittura il punto di fusione (1).

Riassumendo adunque, sebbene il Prof. Paternò abbia trovato una eccezione nel comportamento del paraxilenolo, alla regola che fu espressa nel lavoro mio e del Montanari, ha portato altresì ad essa una notevole conferma colla anomalia tipica dell'ossidifenilmetano in difenilmetano.

Rispetto poi alle soluzioni degli acidi ossibenzoici nell'acido benzoico e a quelle di pirocatechina e resorcina in fenolo, si sa già, in precedenza, che l'anomalia da esse presentata nel congelamento non può avere nulla di comune con quella prodotta dal formarsi di molecole complesse. Ciò perchè, come si disse più sopra, da tutte le esperienze fin ora eseguite risultò che i corpi idrossilati, nonchè gli acidi, riprendono il comportamento crioscopico normale quando sono disciolti in fenoli od in acidi. Che poi invece l'anomalia abbia il carattere di quelle causate dalla separazione del corpo sciolto col solvente risulta dalle esperienze stesse. Di fatto la teoria di van't Hoff dimostra, che per esse si deve verificare una certa co-

(1) Zeitschrift f. phys. Chem. VIII, 343 e Gazz. chim., 1892, parte II, pag. 256.

stanza nella irregolarità dei pesi molecolari a diverse concentrazioni; ed a questa condizione importantissima soddisfano anche, come riconosce lo stesso Prof. Paternò, le soluzioni intorno alle quali egli discute.

Con queste premesse non so darmi ragione di quanto obbietta il Prof. Paternò a proposito degli acidi ossibenzoici. Egli dice che " ognuno di essi presenta una speciale anomalia senza che si abbia il fenomeno caratteristico nei composti ossidrilici del rapido decrescimento della depressione molecolare col crescere della concentrazione "; laddove è appunto il fatto della relativa costanza della depressione molecolare a diverse concentrazioni, quello che dà alla *speciale anomalia* degli acidi ossibenzoici il carattere proprio ed esclusivo di quelle dovute a formazione di soluzione solida.

Sembra infine che il Prof. Paternò non ritenga come sufficientemente provata l'anomalia della resorcina e della pirocatechina disciolte nel fenolo, pel fatto che i valori ottenuti per i pesi molecolari non sono molto lontani da quello teorico, facendo egli osservare che essi restano compresi rispettivamente fra i numeri 129 e 139, 132 e 142. Ma per esser certi di anomalie dovute a formazione di soluzione solida non è necessario che esse siano molto spiccate; la condizione essenziale è che l'irregolarità nel comportamento crioscopico si mantenga anche in soluzioni molto diluite. Ora, quando una determinata soluzione anche alla concentrazione del mezzo per cento persiste a fornire pel corpo sciolto un peso molecolare superiore di 20 unità a quello calcolato (come è il caso dei due biossibenzoli in soluzione fenolica) non è dato di affermare, che la soluzione esaminata abbia comportamento crioscopico normale.

La teoria di van't Hoff, delle soluzioni solide, del resto afferma chiaramente che le differenze più o meno rilevanti riscontrate fra i dati teorici e quelli sperimentali dipendono dalla proporzione maggiore o minore di sostanza sciolta, che cristallizza assieme al solvente. Ora la facoltà dei corpi di sciogliersi allo stato solido sembra essere assai diversa nei singoli casi ed appare essere in relazione con l'analogia più o meno grande di forma cristallina dei corpi che fungono rispettivamente da solvente e da corpo sciolto, con la differenza dei loro punti di fusione e con altre proprietà e cause intorno alle quali non si può, per ora, precisare nulla. Sopra

queste circostanze ho già richiamato l'attenzione nella memoria già citata [1] pubblicata nel 1893. In essa a pag. 373 è detto; " le numerose anomalie, che ho potuto realizzare sperimentando il comportamento crioscopico di molti corpi in solventi analoghi ad essi per costituzione chimica, si esplicano però in misura molto diversa ".

Tenendo conto delle proprietà suaccennate sarà forse facile comprendere altresì perchè l'ossidifenilmetano sia maggiormente anormale del fenolo in benzolo e dell'α-naftolo in naftalina.

Per ultimo, siccome il Prof. Paternò a maggior conferma della sua tesi cita le nuove esperienze eseguite col bromoformio da Ampola e Manuelli dalle quali, secondo quanto egli dice, risulta che " il fenolo e il timolo sciolti in bromoformio si comportano in modo del tutto corrispondente che nella benzina e nel p-xilene ", è mio debito, per esser coerente a quanto dissi più sopra, far notare che questa espressione non può essere esatta. Dacchè, secondo me, i risultati del Prof. Paternò dimostrano che il comportamento del fenolo in paraxilene non è identico a quello del fenolo in benzina: ora dunque se il comportamento del fenolo in bromoformio è corrispondente (come è presumibile ed è naturale) a quello del fenolo in paraxilene, non può essere, in pari tempo, analogo a quello del fenolo in benzolo. Le esperienze di Ampola e Manuelli contenute nella nota pubblicata in seguito [2], mi confermano nella mia opinione. Il calcolo dei pesi molecolari ch'io ho eseguito in base alle prime determinazioni di Ampola e Manuelli adottando la costante 144, conducono pel fenolo in bromoformio ai seguenti numeri:

Fenolo, $m = 94$.

concentrazione	peso molecolare
0,1987	102
0,6016	112
1,1596	124
2,0698	146,

(1) Gazz. chim. ital. 1893, parte II, pag. 354.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, 1° semestre, pag. 382 e questa Gazz. chim.

dai quali non mi sembra giustificato asserire, come fanno i signori Ampola e Manuelli, che rispetto al fenolo l'analogia del bromoformio con la benzina non potrebbe essere più completa.

Quanto poi al fatto che il cloroformio in bromoformio è normale osserverò come tra i corpi della serie alifatica a catena aperta io non abbia ancor potuto constatare nessun caso di formazione di soluzione solida; e d'altra parte avendo io osservato, come risulta da mie esperienze [1], che tanto il clorobenzolo quanto il bromobenzolo sono normali in benzina, non trovo nulla di sorprendente che anche il cloroformio nel bromoformio abbia comportamento crioscopico normale.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Giugno 1895.

Azione dell' acido nitroso sopra il safrolo;

di ANGELO ANGELI ed ENRICO RIMINI.

(*Giunta il 27 giugno 1895*).

È noto che alcuni composti non saturi ed in particolar modo quelli della serie aromatica, possono addizionare una molecola di anidride nitrosa, per dare origine a prodotti che vennero chiamati *nitrositi.*

La facilità più o meno grande secondo la quale questi composti si possono formare, è una proprietà eminentemente costitutiva dello sostanze non sature che si prendono in esame, e dagli studi fatti da uno di noi risulta che la presenza di due doppi legami vicini è quella che maggiormente favorisce la formazione dei nitrositi.

Così, ad esempio, assai agevolmente si ottengono composti di tale natura dai derivati aromatici a catena propenilica dal terpinene ed anche dall'acido sorbinico.

In tutte queste sostanze, come è noto, è contenuto l' aggruppamento

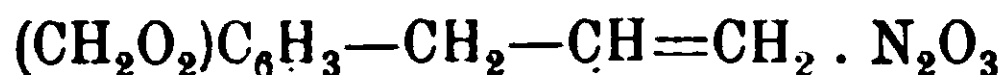
$$-C{=}C-C{=}C-$$

nel quale i due doppi legami sono vicini.

(1) Gazz. chim., 1893, parte II, pag. 371.

Come si vede, l'anidride nitrosa, in questi casi si comporta presso a poco in modo inverso a quanto fa l'acido brimidrico ([1]).

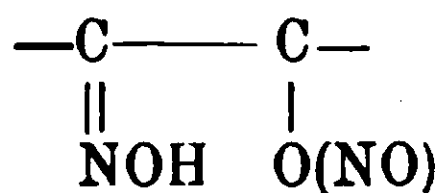
Operando nelle condizioni opportune uno di noi ba potuto ottenere composti di addizione dell'anidride nitrosa anche coi derivati aromatici a catena allilica. Così, per esempio, dal safrolo, si può ottenere il derivato

$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—CH{=}CH_2 \,.\, N_2O_3$$

isomero a quello preparatodall'isosafrolo

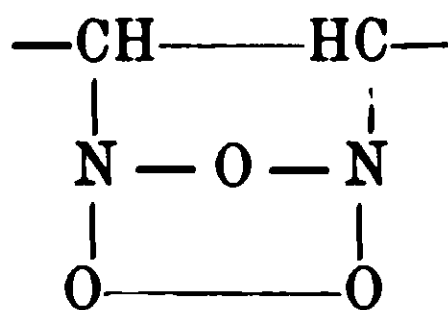
$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH{=}CH—CH_3 \,.\, N_2O_3$$

Mentre peraltro il processo di addizione nei composti a catena propenilica è oltremodo rapido ed accompagnato da forte sviluppo di calore, sì da rendersi necessario il raffreddamento per non pervenire a composti di altra natura, nel caso dei derivati allilici si compie con grande lentezza e non si avverte sensibile aumento di temperatura.

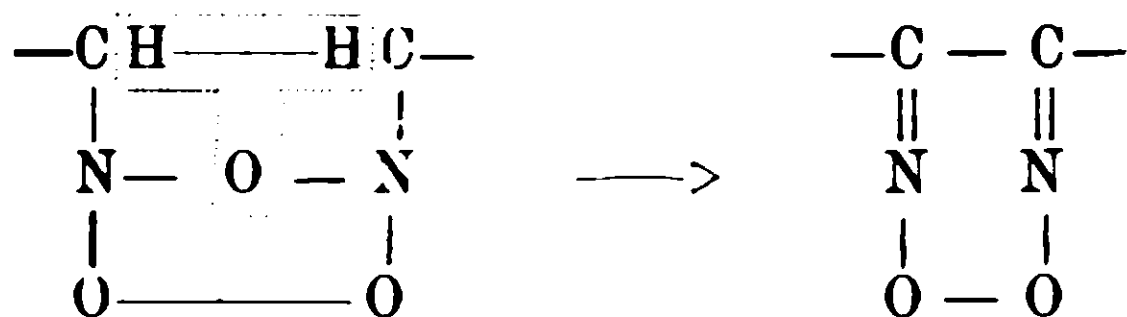
Il Wallach ammette che il nitrosito che si ottiene dal terpinene contenga l'aggruppamento

```
—C——— C—
 ||    |
 NOH  O(NO)
```

basandosi principalmente sul fatto che questa sostanza può facilmente, per azione degli alcali, perdere acido nitroso per dare origine a composti ossimici.

Le ricerche di uno di noi dimostrano però cho le trasformazioni alle quali possono andar soggetti i nitrositi non stanno in buona armonia colle vedute del Wallach, onde è necessario ammettere in queste sostanze i due atomi di azoto entrambi uniti a due atomi di carbonio prossimi. È molto probabile pertanto che i nitrositi contengano l'aggruppamento

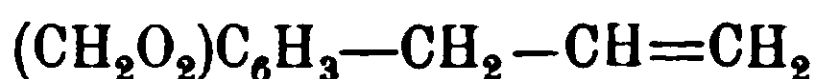
```
—CH——————HC—
  |        |
  N — O — N
  |        |
  O————————O
```

([1]) A. von Baeyer, Berl. Berichte 27, 3493.

cosa dimostrabile pei derivati risultanti dai composti aromatici a catena propenilica, giacchè queste sostanze perdono con tutta facilità una molecola d'acqua per trasformarsi in perossidi di diossime :

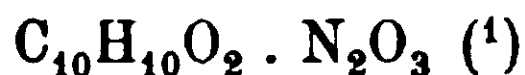
```
—CH———HC—           —C — C—
 |       |            ||   ||
 N— O — N    ———>     N    N
 |       |            |    |
 O———————O            O —  O
```

È chiaro che la struttura proposta dal Wallach non renderebbe, in alcun modo, ragione di questo interessante passaggio.

La stessa cosa è dato di dimostrare pel caso dei composti che si ottengono dai derivati aromatici a catena allilica, e le ricerche che riguardano la costituzione di queste sostanze, formano per l'appunto l'argomento del presente lavoro.

Come composto non saturo venne scelto il safrolo

$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—CH=CH_2$$

il quale anche per la modicità del suo prezzo, si presta assai bene a questo genere di studi.

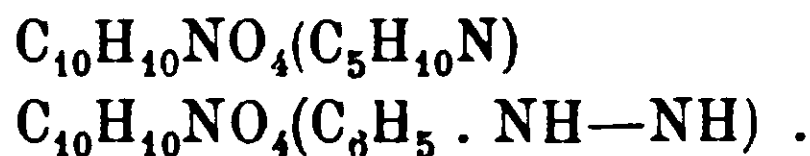
Disciolto nell'etere petrolico, il safrolo con l'anidride nitrosa dà il composto

$$C_{10}H_{10}O_2 \,.\, N_2O_3$$ [1]

il quale è insolubile negli alcali e per riscaldamento facilmente si decompone.

È quasi insolubile nella maggior parte dei solventi; per questo motivo non si può cicristallizzare e non è stato possibile determinare la grandezza molecolare.

La sostanza reagisce facilmente con le basi organiche; in tal modo si elimina un gruppo NO con formazione di composti che molto probabilmente appartengono alla classe delle *nitroammine*.

Colla piperidina e colla fenilidrazina si ottengono infatti i due derivati :

$$C_{10}H_{10}NO_4(C_5H_{10}N)$$
$$C_{10}H_{10}NO_4(C_6H_5 \,.\, NH—NH) \,.$$

[1] Angeli, questa Gazzetta.

Il nitrosito del terpinene invece, secondo le ricerche di Wallach elimina acido nitroso per formare le *nitrolammine.*

Anche nell'alcool bollente è quasi insolubile; se però si insiste nel riscaldamento, poco a poco si discioglie con lieve sviluppo di vapori rossi. Quando il nitrosito è scomparso, in soluzione si trova una nuova sostanza che ha la stessa composizione del composto primitivo (α-nitrosito); ma dotata di caratteri chimici essenzialmente diversi.

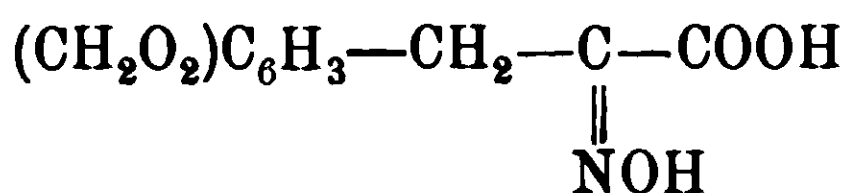
Per distinguerla dal primo venne chiamata β-*nitrosito del safrolo.* Il composto che così si ottiene è solubile negli alcali ed ha tutto il comportamento di un' ossima. Infatti per trattamento con acidi minerali diluiti, con formazione di idrossilammina, dà origine ad una sostanza di natura aldeidica o chetonica

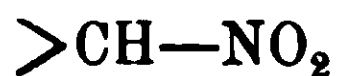
$$C_{10}H_{10}N_2O_5 + H_2O = NH_2 . OH + C_{10}H_9NO_3$$

La sua formula si potrà quindi scrivere:

$$C_{10}H_9NO_4(NOH)$$

L'insolubilità della nuova sostanza nei carbonati alcalini esclude che essa contenga un gruppo carbossilico e possa quindi venire rappresentata dalla formula:

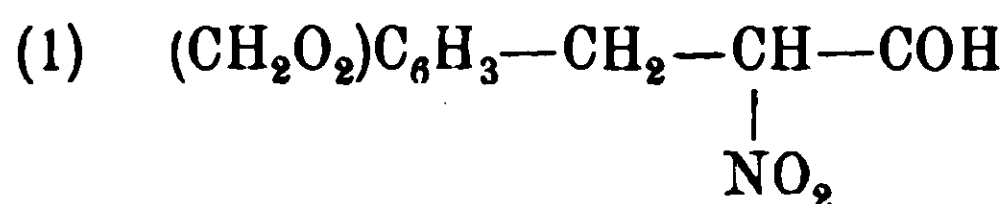
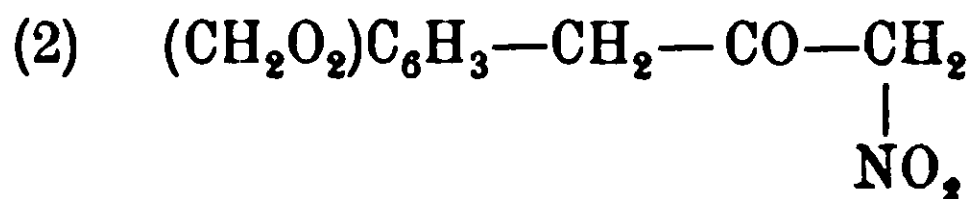
$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)C_6H_3{-}CH_2{-}\overset{}{C}{-}COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; NOH\end{array}$$

d'altra parte poi la grande facilità con cui si scioglie negli alcali induce ad ammettere come facente parte della sua molecola, il gruppo

$$>CH{-}NO_2$$

supposizione raffermata dalle ricerche di V. Meyer il quale dimostrò come il suesposto aggruppamento imprima alle sostanze che lo posseggono proprietà acide più o meno spiccate.

Ammessa dunque, nella sostanza in parola, l'esistenza di un residuo nitrico, la sua costituzione più probabile si potrà rappresentare per mezzo delle due formule:

$$\begin{array}{ll}(1) & (CH_2O_2)C_6H_3{-}CH_2{-}CH{-}COH \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\; NO_2\end{array}$$

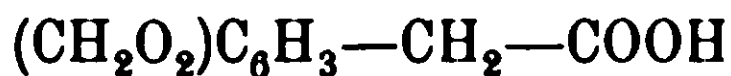
oppure

$$(2) \quad (CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_2}}$$

Per azione dell'idrossilammina, in soluzione alcalina ed a freddo, rigenera con tutta facilità il β-nitrosito primitivo. Il β-nitrosito ne è quindi senza dubbio l'ossima.

In favore della formula (1) (aldeidica) parla la riduzione che per opera di queste sostanze subiscono il liquore di Felhing e la soluzione di nitrato di argento ammoniacale; peraltro un esame accurato di altri fatti rivela in essa l' esistenza di un carbonile e porta a preferire la formula (2) (chetonica).

Infatti supposta possibile l'esistenza del gruppo aldeidico, l' ossidazione dovrebbe condurre all'acido corrispondente.

L'esperienza invece ha dimostrato che per tale processo si forma sempre in quantità preponderante l'*acido omopiperonilico :*

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-COOH$$

In questa reazione si elimina quindi l' atomo di carbonio cui è congiunto il gruppo NO_2.

Inoltre a meglio raffermare l'opinione sulla natura chetonica del composto, concorrono i risultati ai quali si arriva allorquando, in determinate condizioni, si ponga a reagire coll'idrossilammina.

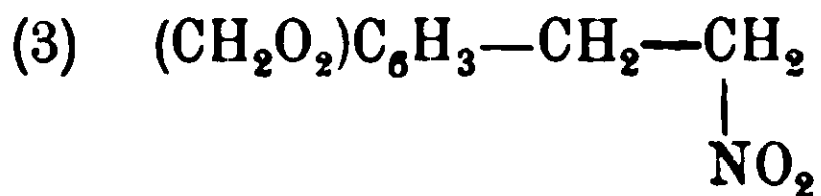
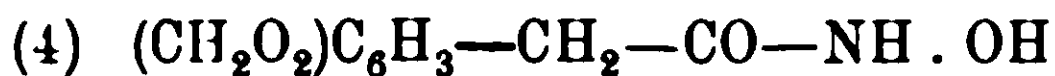
Di fatti facendolo bollire in soluzione alcoolica colle quantità volute di idrossilammina e potassa, si ottiene una sostanza della formula empirica :

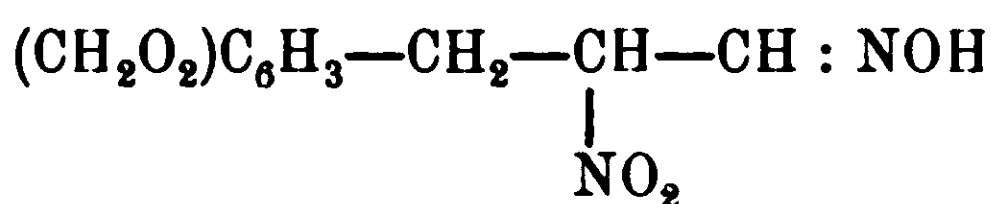
$$C_9H_9NO_4$$

la quale, a seconda che si ammetta pel composto da cui si è partiti, la natura aldeidica o chetonica; si potrebbe rappresentare colle due seguenti formole di costituzione :

$$(3) \quad (CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_2}}$$

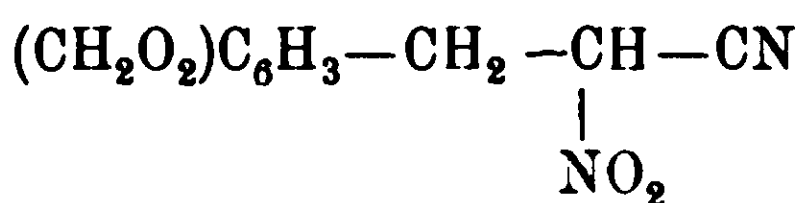
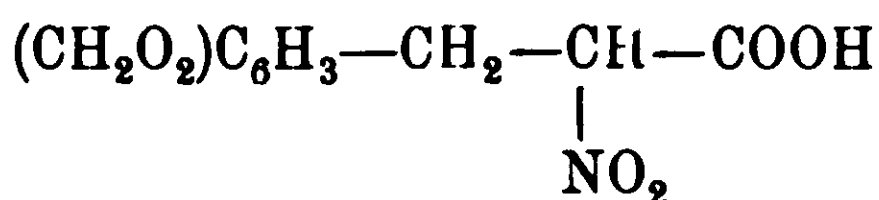
oppure

$$(4) \quad (CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-NH.OH$$

partendo infatti dall'aldeide (1) si otterrebbe dapprima l'aldossima:

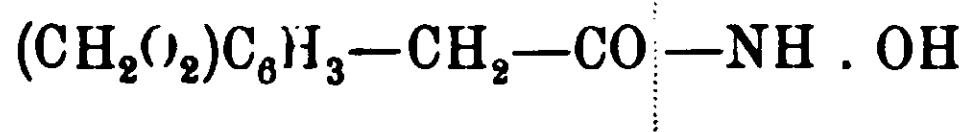
$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH:NOH$$

poscia il rispettivo nitrile:

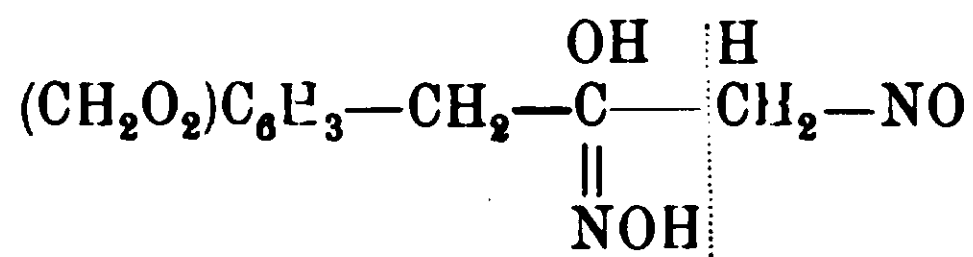
$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CN$$

e da ultimo l'acido:

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

il quale analogamente a tutti gli acidi α-nitropropionici perderebbe anidride carbonica per convertirsi nel composto stabile (3).

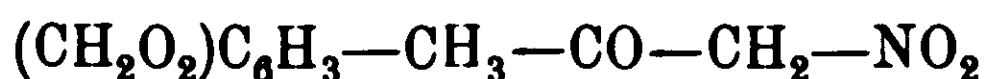
Ciò non di meno la formula (4) si presenta come la più probabile, giacchè la nuova sostanza per azione degli acidi minerali diluiti si scinde con tutta facilità in acido omopiperonilico ed idrossilammina:

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO\ \vdots -NH\,.\,OH$$

Nell'azione dell'idrossilammina quindi, il β-nitrosito che dapprima si rigenera viene scisso secondo lo schema:

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\overset{OH}{\underset{\underset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}}-\ \vdots\ \overset{H}{CH_2}-NO$$

con formazione di *acido omopiperonilossammico.*

Anche i prodotti di riduzione della sostanza in questione conducono a conclusioni analoghe; a questi verrà accennato in seguito.

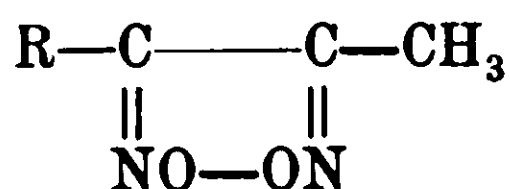
Il composto adunque, che si ottiene per azione degli acidi minerali sul β-nitrosito del safrolo, può riguardarsi come un derivato chetonico della formula:

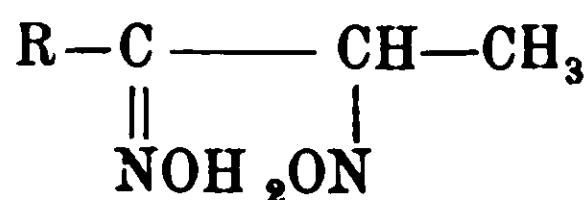
$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_3-CO-CH_2-NO_2$$

e si potrà chiamare *nitropiperilacetone.*

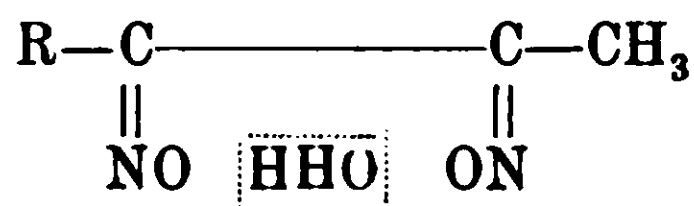
Esso è il primo esempio di una sostanza, nella molecola della quale sia contenuto l'aggruppamento

$$—CO—CH_2—NO_2$$

È notevole la differenza che passa fra il comportamento dei nitrositi del safrolo e dell'isosafrolo. Mentre il primo per trattamento con alcool si trasforma in un isomero, il secondo fornisce un prodotto che contiene una molecola di acqua in meno ed al quale spetta senza dubbio la costituzione:

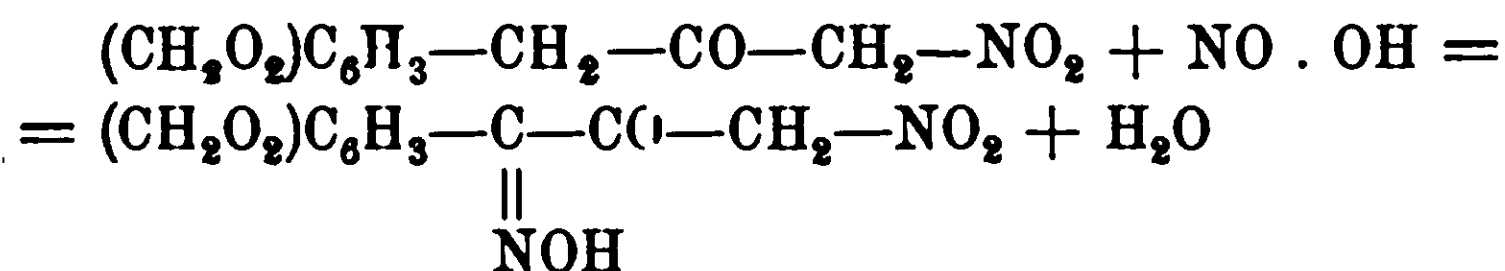
```
R—C———C—CH3
  ||   ||
  NO—ON
```

Si può ammettere che anche in questo caso la reazicne proceda in modo analogo e che dapprima si formi il compcsto

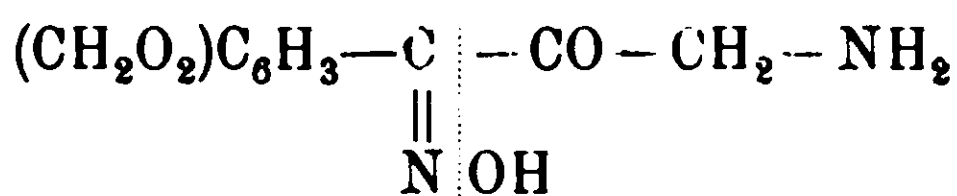
```
R—C ——— CH—CH3
  ||    |
  NOH  2ON
```

dal quale, secondo la forma tautomera

```
R—C————————C—CH3
  ||       ||
  NO [HHO] ON
```

è chiaro che potrà eliminarsi una molecola di acqua per dare il perossido prima accennato.

Interessante è il comportamento del nitropiperilacetone rispetto al nitrito sodico. Per tale trattamento esso subisce una decomposizione profonda e fornisce il *nitrile piperonilico*. La formazione di questo composto si può spiegare ammettendo che l'acido nitroso, che si libera in causa del carattere fortemente acido del nitrochetone, agisca su questo dapprima secondo l'equazione:

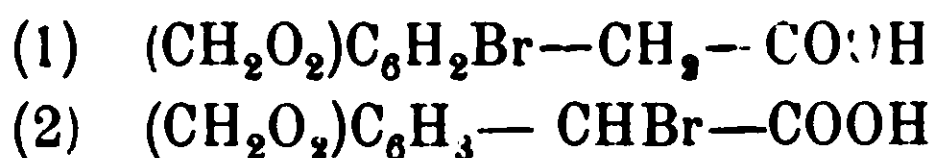
$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—CO—CH_2—NO_2 + NO . OH =$$

$$= (CH_2O_2)C_6H_3—\underset{\underset{NOH}{||}}{C}—CO—CH_2—NO_2 + H_2O$$

in modo da formare un composto ossimico. Si comprende facilmente come, in una seconda fase, possa da questo formarsi il nitrile piperonilico :

$$(CH_2O_2)C_6H_3-\underset{\underset{N\ OH}{\|}}{C}\ -CO-CH_2-NH_2$$

Il nitropiperilacetone per azione del bromo, in soluzione acetica, facilmente dà un *derivato monobromurato :*

$$C_{10}H_8BrNO_5$$

Il nuovo composto, ossidato moderatamente con permanganato, in soluzione alcalina e diluita, dà *acido monobromoomopiperonilico* al quale evidentemente possono spettare le due formule :

$$(1)\quad (CH_2O_2)C_6H_2Br-CH_2-COOH$$
$$(2)\quad (CH_2O_2)C_6H_3-CHBr-COOH$$

Appare manifesto che per ulteriore ossidazione, dalla (1) dovrebbe formarsi acido bromopiperonilico :

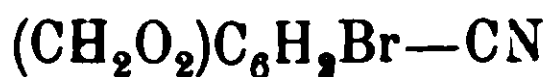
$$(CH_2O_2)C_6H_2Br\ .\ COOH$$

mentre la (2) dovrebbe condurre all'acido piperonilico :

$$(CH_2O_2)C_6H_3\ .\ COOH$$

Siccome però l' esperienza non ha dato risultati soddisfacenti così si è dovuto ricorrere ad un artifizio.

Anche il bromoderivato infatti, del pari al nitropiperilacetone da cui deriva, viene facilmente decomposto dal nitrito sodico con formazione di *nitrile bromopiperonilico :*

$$(CH_2O_2)C_6H_2Br-CN$$

Siccome lo stesso nitrile si forma anche per azione diretta del bromo sul nitrile piperonilico, ne consegue che al bromoderivato primitivo spetta senza dubbio la costituzione :

$$(CH_2O_2)C_6H_2Br-CH_2-CO-CH_2-NO_2$$

Il nitropiperilacetone si può facilmente trasformare anche in un derivato nitrico. Siccome per azione diretta dell' acido nitrico, il composto in parte si resinifica, così è preferibile compiere la reazione in soluzione acetica. Il prodotto che in tal modo si ottiene ha la formula:

$$C_{10}H_8(NO_2)NO_5$$

esso è colorato in giallo ed ha la rimarchevole proprietà di sciogliersi negli alcali concentrati con *intensa colorazione azzurra.* Per diluizione la colorazione si indebolisce per poi scomparire del tutto. Aggiungendo alcali il colore si produce nuovamente: questi fenomeni sono dovuti senza dubbio a dissociazione idrolitica del sale che si forma.

Bollendo la soluzione azzurra e fortemente alcalina, il colore passa lentamente ad un colore fucsina ed il vapore trasporta una sostanza colorata in giallo che ha la composizione

$$C_8H_7NO_4.$$

Anche in questo caso le formule probabili sono due:

$$(1) \quad (CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)-CH_3$$
$$(2) \quad (CH_2O_2)C_5H_3-CH_2-NO_2.$$

Il piccolo rendimento di prodotto non permise di sottoporre il composto ad un esame ulteriore.

Tenendo conto peraltro della facilità con cui gli idrogeni del residuo aromatico vengono rimpiazzati dal gruppo nitrico, la formula (1) è quella che si presenta come la più probabile.

Il nuovo composto è quindi il *nitropiperilmetano* ed alla sostanza da cui esso deriva, come si è visto, per azione della potassa, spetteranno: la formula

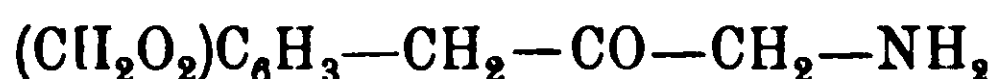
$$(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)-CH_2-CO-CH_2-NO_2 \ ,$$

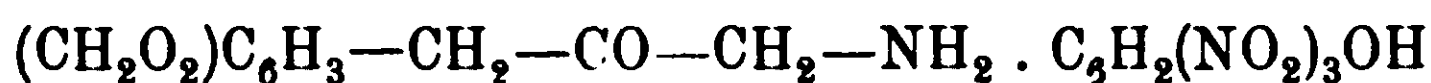
e la denominazione di *nitropiperilnitroacetone.*

Non meno importanti di quelli finora considerati, sono i composti ai quali si perviene per riduzione del nitropiperilacetone,

comportandosi essi in modo da dimostrare evidentemente di contenere un carbonile.

Trattando infatti il nitropiperilacetone con cloruro stannoso ed acido cloridrico si ottiene una base alla quale spetta la formula:

$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—CO—CH_2—NH_2$$

e che si potrebbe denominare *piperilamminoacetone*. La soluzione del cloridrato della nuova base riduce il liquore di Felbing e trattata con una soluzione acquosa satura di acido picrico , tosto si intorbida pel formarsi di un precipitato giallo scuro, il picrato corrispondente che ha la formula:

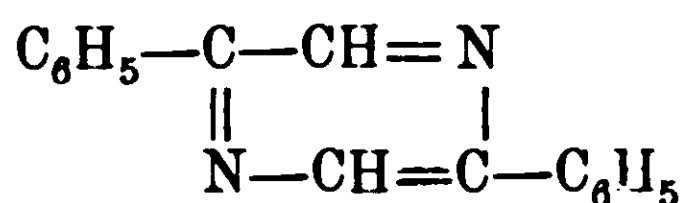
$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—CO—CH_2—NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

Che il prodotto di riduzione del nitropiperilacetone sia veramente una chetoammina si rileva dal suo comportamento allorquando per mezzo dell'ammoniaca si tenti di porla in libertà dalla soluzione acquosa del suo cloridrato , giacchè si ottiene un precipitato che sottoposto all' analisi non dà percentuali concordanti con quelle richieste dalla base libera, bensì quelle corrispondenti ad un prodotto risultante dalla condensazione di due molecole della base per eliminazione di due molecole di acqua e di una di idrogeno.

Fatto questo che trova appunto la sua spiegazione nell'ammettere che la base ottenuta contenga il gruppo

$$—CO—CH_2—NH_2$$

essendo noto che le chetoammine libere sono generalmente instabili e che facilmente danno prodotti di condensazione analoghi.

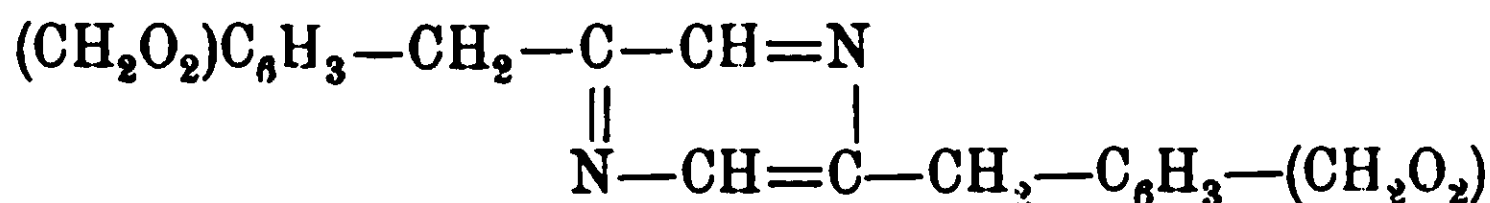
Infatti Braun e V. Meyer [1] per trattamento con ammoniaca del cloridrato dell'esoamminoacetofenone ottennero la difenilpirrazina cui spetta la costituzione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH=N \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad N—CH=C—C_6H_5 \end{array}$$

(1) Berl. Berichte XXI, 1268.

in modo analogo si comporta il cloridrato dell'amminoacetone giacchè dalle ricerche di Gabriel e Pinkus (1) risulta che anche questa sostanza per tale trattamento dà la dimetilpirrazina.

Ad un derivato pirrazinico si perviene pure allorquando si cerchi di liberare la base dal suo cloridrato; questo fatto è in perfetto accordo con la costituzione attribuitale.

Al nuovo composto molto probabilmente spetterà la formula:

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-C-CH=N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N-CH=C-CH_2-C_6H_3-(CH_2O_2)\end{array}$$

e si potrà denominare *paradiomopiperilpirrazina.*

Trattata con acido solforico puro dà una colorazione violetta che tosto passa al bruno.

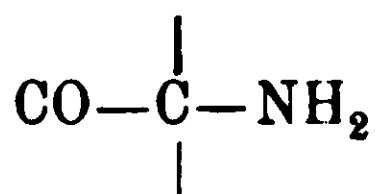
Da ultimo la chetoammina venne posta a reagire con acido nitroso. È noto che le ammine primarie per azione dell'acido nitroso danno luogo a diazocomposti per una reazione che si può ammettere proceda secondo il seguente schema:

$$R-NH_2 + NO_2H \longrightarrow R-NH-NO \longrightarrow R-N=N-OH$$

I diazocomposti risultanti dalle ammine con un radicale alifatico sono *in generale* instabili e per decomposizione danno gli alcool corrispondenti.

Si noti bene *in generale,* perchè alcune volte accade di riscontrare in alcune ammine alifatiche la proprietà di dare diazocomposti stabili, proprietà la quale, secondo le osservazioni fatte da uno di noi dipenderebbe dalla presenza di certi gruppi negativi, quali, ad esempio, il carbossietilico ed il fenile, che potrebbero impartire al gruppo ammidico la facoltà ora esposta.

Uno di noi che studiando l'azione dell'acido nitroso sulle chetoammine (2) della forma

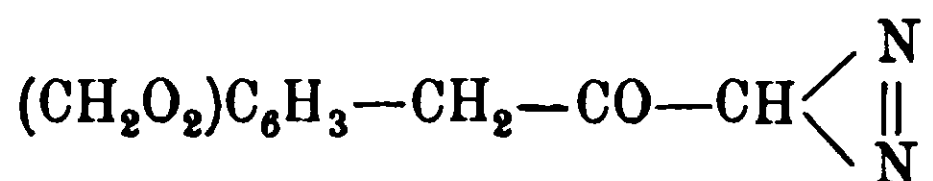
$$\begin{array}{c} | \\ CO-C-NH_2 \\ | \end{array}$$

dimostrò che, nei casi in cui si ha un carbonile prossimo all'atomo

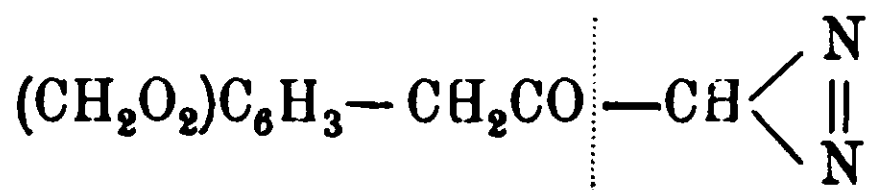
(1) Berl. Berichte XXVI, 2205.

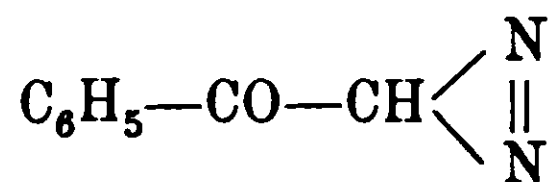
(2) Gazz. chim. ital. t. XXIII, parte II, 1893.

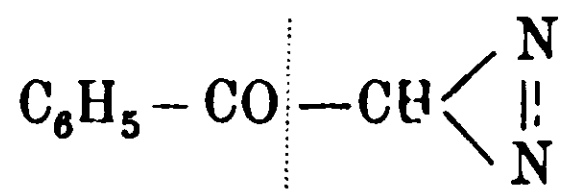
di carbonio cui è attaccato il gruppo ammidico, si perviene ad un diazocomposto stabile.

Era quindi da supporre che anche dalla chetoammina si dovesse, per azione dell'acido nitroso, pervenire al rispettivo diazocomposto. L' esperienza ha confermata questa previsione e per tale trattamento l'ammina dà un composto diazoico cui con tutta probabilità spetta la formula :

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-CH\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$$

che si potrà chiamare *diazopiperilacetone*. È una sostanza che facilmente si altera e per azione degli acidi minerali si decompone tosto con effervescenza. Contemporaneamente alla formazione di questa nuova sostanza, si ottiene anche acido omopiperonilico. Questo agevolmente si comprende ammettendo che avvenga una parziale decomposizione del composto diazoico secondo il seguente schema :

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2CO \,\vdots\, -CH\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$$

È noto che anche l'esodiazoacetofenone,

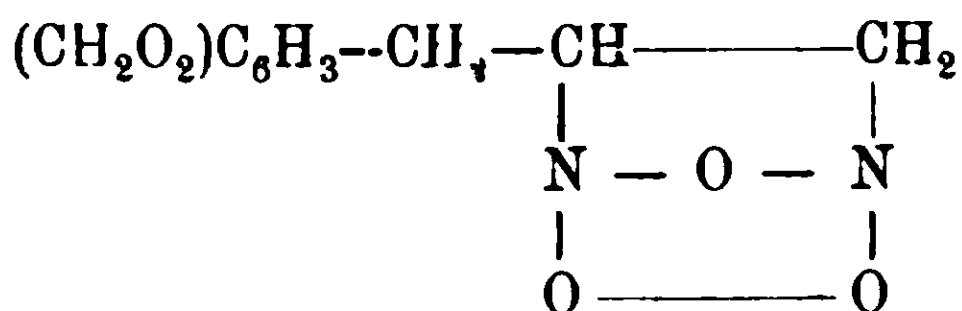
$$C_6H_5-CO-CH\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$$

può facilmente scindersi con formazione di acido benzoico

$$C_6H_5-CO \,\vdots\, -CH\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$$

questa analogia porta quindi una nuova conferma alla formula di costituzione attribuita alla chetoammina da noi ottenuta.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

α-nitrosito del safrolo.

$$
\begin{array}{lccc}
(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CH & \text{———} & \text{———} & CH_2 \\
 & | & & | \\
 & N & - O - & N \\
 & | & & | \\
 & O & \text{———} & O
\end{array}
$$

Questa sostanza fu ottenuta per la prima volta da uno di noi facendo passare una corrente di acido nitroso attraverso una soluzione eterea di safrolo.

Questo metodo peraltro, ottimo, qualora si operi su piccole quantità di sostanza, non poteva prestarsi in questo caso in quanto che erano necessarie quantità non indifferenti di safrol-nitrosito costituendo questo il punto di partenza delle ricerche che, in questa seconda parte della memoria, vengono descritte.

Di qui pertanto la necessità di allontanarsi dalle prescrizioni del Wallach e fare cioè in modo che in seno alla soluzione eterea del safrolo si svolga anidride nitrosa.

A tal uopo, si versa sopra una soluzione, non troppo concentrata, di nitrito sodico, safrolo sciolto in etere petrolico e si aggiunge moderatamente goccia a goccia acido solforico diluito (1 : 4).

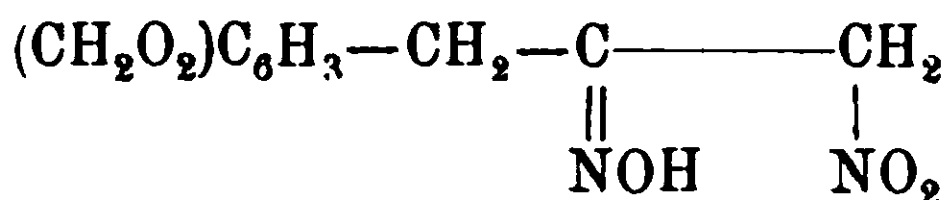
Ben tosto si nota uno sviluppo gassoso dovuto allo sprigionarsi dell'anidride e si va formando una sottile pellicola, in corrispondenza del limite delle due soluzioni, la quale va gradatamente aumentando.

Allorquando per aggiunta di acido non si ha più effervescenza; si filtra la massa semisolida-brunastra formatasi, la si lava dapprima ripetutamente con acqua distillata per eliminare le sostanze minerali, poscia con alcool ed in fine con etere sciogliendo in tal guisa quel poco di resina che immancabilmente si forma. Si ottiene così una polvere bianca finissima per nulla diversa da quella ottenuta col metodo sudescritto [1].

[1] Alcuni anni or sono uno di noi (Gazz. chim. XXII, 445) per azione della potassa alcoolica sopra il nitrosito dell'isosafrolo aveva ottenuto un composto che fonde a 98°. Il

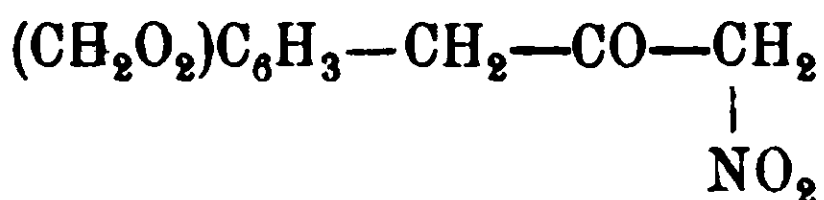
II.

β-nitrosito del safrolo.

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH_2}$$

Si fa bollire nitrosito del safrolo con alcool assoluto a b. m. fino a che non si abbia una soluzione completa. Ottenuta la quale, si elimina, distillandolo, la maggior parte dell' alcool: il liquido giallo-bruno che rimane, man mano che si va raffreddando assume un aspetto oleoso ed a lungo andare solidifica. La massa viene purificata cristallizzandola dal benzolo bollente in cui è solubilissima.

III.

Preparazione del nitropiperilacetone

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH_2}$$

Questa interessante trasformazione del β-nitrosito del safrolo fu operata da uno di noi che, facendolo reagire con acido cloridrico concentrato e lievemente riscaldando, ottenne un olio giallognolo da cui per raffreddamento si separò lentamente una massa cristallina.

Questo modo di preparazione è peraltro assai delicato ed il rendimento non troppo soddisfacente; parve perciò opportuno modificare alquanto il trattamento, sì da ottenere la sostanza in modo più sollecito ed in maggior copia. A tale scopo sopra il β-safrolnitrosito, posto in pallone, si versa un forte eccesso di una soluzione bollente di acido solforico al 20 %. Si fa bollire a fiamma diretta ed a ricadere per circa mezz' ora dopo di che, versato il

piccolo rendimento di sostanza però non aveva permesso uno studio ulteriore ed in base ad una determinazione di azoto gli venne assegnata la formola $C_{10}H_9NO_4$, e chiamato isonitrosoomoacetopiperone. Per mezzo di un nuovo metodo ora potemmo prepararne in quantità maggiore e l'analisi dimostrò l' esattezza della formola attribuitagli. Il suo comportamento rende però assai probabile che la sua costituzione sia diversa e sopra le ricerche eseguite a questo riguardo ritorneremo a suo tempo.

tutto in un bicchiere, si agita con una bacchetta di vetro agevolando in tal guisa il raffreddamento ed impendendo nello stesso tempo che la massa fusa si rapprenda in un sol pezzo. Si filtra e si purifica il precipitato cristallizzandolo dall' alcool. Si ottengono così squame bianche e lucenti e che fondono a 86°, solubili negli alcali diluiti, riducenti la soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, identiche pertanto a quelle ottenute per mezzo dell' acido cloridrico.

IV.

Azione dell' idrossilammina sul nitropiperilacetone

Acido omopiperonilossamico

$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—CO—NH . OH.$$

Si trattano gr. 2 di nitrochetone con gr. 0,7 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0,5 di carbonato sodico (queste quantità corrispondono ad una molecola di cloridrato di idrossilammina e mezza molecola di carbonato sodico per ognuna della sostanza) sciolti in 20 cc. di una miscela di acqua ed alcool, con 5 cc. di una soluzione di potassa caustica al 25 $^0/_0$ e dopo aver fatto bollire a ricadere per un'ora circa, si elimina l' alcool mediante distillazione.

Dal residuo per aggiunta dapprima di acqua, poscia di acido acetico sino a debole reazione acida, si separa una sostanza che viene filtrata alla pompa e posta a seccare nel vuoto.

Essa è insolubile nel benzolo, solubilissima negli alcooli metilico ed etilico e nell'acetone. Ciò non pertanto la si purifica coll' acetone da cui cristallizza in piccoli aghi bianchi che fondono con sviluppo gassoso a 166°.

Le acque madri estratte con etere danno nitropiperilacetone, acido omopiperonilico ed acido omopiperonilossammico.

Le analisi eseguite su sostanza disseccata nel vuoto diedero i seguenti numeri i quali si accordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_9H_9NO_4.$$

I. gr. 0,2042 di sostanza diedero gr. 0,4130 di CO_2 e gr. 0,0886 di H_2O.

II. gr. 0,1676 di sostanza diedero cc. 10,3 di azoto misurati a 14°,2 e 755 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_9H_9NO_4$
	I.	II.	
C	55,15	—	55,38
H	4,82	—	4,60
N	—	7,17	7,17

La dimostrazione della natura di questa sostanza ci viene offerta dall'azione che su di essa esercita l'acido solforico. Se infatti si fa bollire a ricadere un poco della sostanza con acido solforico diluito (1 : 4) per circa mezz'ora e dopo si raffredda la bevuta in cui è avvenuta la reazione, si separa una sostanza che cristallizza in minutissimi aghi bianchi i quali, purificati dal benzolo, fondono a 129°.

Si ottiene cioè l'acido omopiperonilico di nota costituzione.

β-*nitrosito.*

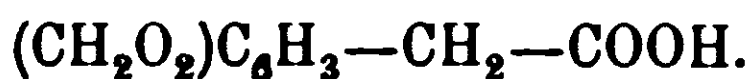
Ben diverso però è il risultato al quale si perviene variando il grado dell' alcalinità del mezzo in cui deve avvenire la reazione. Trattando infatti in una bevutina, in modo analogo a quello testè descritto, 1 grammo della sostanza con $^1/_2$ grammo di carbonato sodico e di cloridrato d'idrossilammina, avvertendo peraltro di aggiungere solo alcune gocce di potassa caustica, si ottiene una sostanza che all'aspetto, alle proprietà, fra cui quella importantissima del punto di fusione (92°), dimostra non essere altro che il β-nitrosito rigenerato.

È poi da notare che operando a freddo e con forte eccesso di cloridrato di idrossilammina e potassa si ottiene una sostanza il cui punto di fusione è più basso (83°) e di cui non si è potuta determinare la costituzione.

V.

Ossidazione del nitropiperilacetone

Acido omopiperonilico

$$(CH_2O_2)C_6H_3—CH_2—COOH.$$

Ossidando il nitrochetone con permanganato potassico si perviene all'acido omopiperonilico.

Le condizioni in cui conviene operare l' ossidazione sono le seguenti : Si fanno cadere gr. 1,5 della sostanza finamente polverizzata in una soluzione fredda di gr. 2,1 di permanganato potassico, di concentrazione 2 $^0/_0$, resa alcalina dall'aggiunta di alcune gocce di potassa. Le qnantità adoperate corrispondono a due molecole di permanganato per ognuna di nitropiperilacetone.

Il cambiamento di colore che tosto subisce il camaleonte minerale, ci indica che già a freddo avviene l' ossidazione. Da ultimo peraltro conviene facilitare la reazione scaldando lievemente a b. m.; dopo di che, si filtra separando così il biossido di manganese formatosi e dal filtrato , di colore giallognolo , ridotto , per evaporazione a piccolo volume, per aggiunta di acido solforico diluito (1 : 4) si determina la separazione di una sostanza che previa trattamento con carbonato animale , viene purificata per ripetute cristallizzazioni dal benzolo dalla cui soluzione si separa in lamelle che fondono a 129^0; è identico a quello ottenuto da Tiemann.

L'analisi eseguita su questa sostanza disseccata nel vuoto diede i seguenti numeri :

Gr. 0,2186 di sostanza diedero gr. 0,4796 di CO_2 e gr. 0,0892 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_8O_4$
C	59,83	60,00
H	4,53	4,44

Esperimentando l'ossidazione con una quantità di permanganato proporzionalmente doppia, si ha un risultato identico.

VI.

Azione del nitrito sodico sul nitropiperilacetone

nitrile piperonilico

$$(CH_2O_2)C_6H_3{-}CN.$$

Sopra un poco della sostanza si versa un eccesso di una soluzione concentrata di nitrito sodico e si distilla in corrente di vapor acqueo. Già le prime gocce del distillato trasportano una sostanza bianca di odore e sapore graditissimo.

La si purifica convenientemente cristallizzandola dall' alcool diluito. Fonde a 94°.

Se in nitropiperilacetone, sciolto in potassa, si fanno contemporaneamente agire nitrito sodico ed acido acetico, si nota una bellissima colorazione violetta.

VII.

Azione del bromo sul nitropiperilacetone

a) *monobromopiperilnitroacetone*

$$(CH_2O_2)C_6H_2Br{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}NO_2.$$

Ad una soluzione acetica del nitropiperilacetone si aggiunge bromo coll'avvertenza di agitare e contemporaneamente raffreddare la bevuta nella quale avviene la reazione. Si tratta poscia con anidride solforosa per eliminare il bromo messo in eccesso; si separa tosto un precipitato di colore bianco. Filtratolo alla pompa, viene lavato più volte con acqua: si separa dall' alcool in piccoli mammelloni.

Dalle prove fatte risulta come le quantità che meglio si prestano a reagire equivalgano a due atomi di bromo per ogni molecola del nitropiperilacetone.

La nuova sostanza fonde a 115°, è solubile a caldo in benzolo, a freddo in acetone ed etere acetico, è inalterabile dalla potassa e l' acido solforico puro la carbonizza completamente con svolgimento di calore.

All'analisi si ebbero i seguenti numeri :

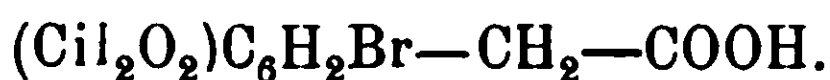
Gr. 0,2092 di sostanza diedero gr. 0,3048 di CO_2 e gr. 0,0558 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8BrNO_5$
C	39,73	39,73
H	2,96	2,64

b) *Ossidazione del monobromopiperilnitroacetone.*

Acido monobromoomopiperonilico

$(CH_2O_2)C_6H_2Br—CH_2—COOH.$

Si sciolgono gr. 4,2 di permanganato potassico in 210 cc. di acqua ottenendo così una concentrazione al 2 $^0/_0$ e dopo averla alcalinizzata con alcune gocce di potassa si versano entro 2 gr. di bromoderivato finamente polverizzato.

Dalle proporzioni fatte risulta come queste quantità sieno tali da trovarsi disponibili per ogni molecola di sostanza quattro molecole di permanganato. Essendo la reazione a freddo assai lenta, è necessario aiutarla col riscaldamento.

Il liquido ottenuto, previa separazione del biossido di manganese, viene concentrato a b. m. L' aggiunta di acido cloridrico diluito (1 : 4), determina la formazione di un precipitato bianco, che trattato con carbone animale, dopo alcune cristallizzazioni del benzolo si depone sotto forma di splendidi aghi fondenti a 190-191^0.

All'analisi si ebbe il seguente risultato :

Gr. 0,2349 della sostanza diedero gr. 0,3562 di CO_2 e gr. 0,0626 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_7BrO_4$
C	41,35	41,69
H	2,96	2,70

Considerando le seguenti formule :

(1) $(CH_2O_2)C_6H_3—CHBr—COOH$

(2) $(CH_2O_2)C_6H_2Br—CH_2—COOH$

entrambe atte a rappresentare l'acido della formola empirica:

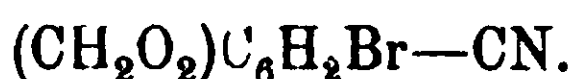
$$C_9H_7BrO_4$$

ora esaminato: era da sperare che mediante un ulteriore processo di ossidazione si potesse pervenire ad un acido più semplice la cui costituzione avrebbe eliminato ogni dubbio riguardante la posizione occupata dall'alogeno.

Versando infatti gr. 1,1 del nuovo acido, sciolti in 150 cc. di acqua in una soluzione alcalina di 70 cc. di permanganato potassico al 2 $^0/_0$ (queste quantità sono calcolate in modo che per ogni molecola della sostanza si svolgono 3 atomi di ossigeno teoricamente necessari per la trasformazione voluta), e mantenendo le rimanenti condizioni dell'esperienza identiche a quelle menzionate parlando della precedente ossidazione, si ottiene una sostanza assai solubile in benzolo da cui invano si cerca purificarla ottenendosi sempre un miscuglio fondente entro i limiti di 160-180°. Se poi si tenta di purificarlo dall' acqua in cui non è tutto ugualmente solubile, si ottengono due sostanze di cui l' una (la più solubile) dal modo di fondere si rivela ancora un miscuglio, mentre l'altra si depone in aghi bianchi che fondono a 190°. Certamente si tratta della sostanza primitiva inalterata.

c) *Azione del nitrito sodico sul nitromonobromopiperilacetone.*

Nitrile monobromopiperonilico

$$(CH_2O_2)C_6H_2Br—CN.$$

Riuscito vano il tentativo di risolvere la questione nel modo ora esposto si rese necessario ricorrere ad un artifizio. Ricordando cioè che per azione del nitrito sodico sul nitropiperilacetone si ha per risultato il nitrile piperonilico, era a buon diritto da indursi che questo stesso trattamento applicato al bromoderivato, avrebbe dovuto condurre a due differenti nitrili a seconda della posizione occupata dal bromo.

Scaldando il bromoderivato con nitrito sodico, e distillando in corrente di vapor acqueo, passa nel distillato una sostanza bianca che viene convenientemente purificata dall'alcool. Fonde a 106°, è

solubilissima a freddo in benzolo, in acetone ed in etere acetico; si scioglie in acido solforico puro dando una colorazione giallo-bruna intensa. Alla fiamma arde con colorazione verde, il che indica senza alcun dubbio che essa contiene l'alogeno. Che la sostanza ottenuta sia il nitrile bromopiperonilico viene confermato dall'azione che il bromo esercita sul nitrile piperonilico. Se si versa il bromo sul nitrile sciolto in acido acetico, non si riesce, neppure esponendolo ai raggi solari, ad avere il bromoderivato per ottenere il quale, si rende necessaria l'azione diretta del bromo sul nitrile. Eliminando l'eccesso dell'alogeno con anidride solforosa, si ottiene un precipitato solubilissimo in alcool dalla cui soluzione dopo trattamento con carbone animale, cristallizza in minutissimi aghi bianchi che fondono a 106°.

All'analisi si ottengono numeri che si accordano con quelli richiesti dalla formula del bromonitrile.

Gr. 0,245 di sostanza diedero cc. 13,9 di azoto misurati a 14°,5 e 751 mm.

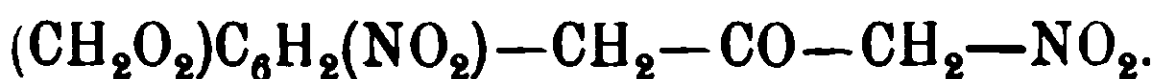
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_4BrNO_2$
N	6,57	6,19

VIII.

Azione dell'acido nitrico sul nitropiperilacetone.

Nitropiperilnitroacetone

$$(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)-CH_2-CO-CH_2-NO_2.$$

Il nitropiperilacetone reagisce coll'acido nitrico trasformandosi in un dinitroderivato.

Per ottenere questo prodotto si sciolgono 3 gr. della sostanza in 30 cc. di acido acetico glaciale, si aggiunge un egual volume di anido nitrico (d = 1,4) e si raffredda la bevuta per evitare un eccessivo riscaldamento. Non tarda a separarsi una sostanza che, filtrata alla pompa, viene cristallizzata dall'acetone. Fonde a 170°.

È insolubile in benzolo anche a caldo; insolubile a freddo in etere acetico, solubile a caldo in un forte eccesso del solvente. Si scioglie in ammoniaca con colorazione gialla e trattata con acido

solforico a tutta prima dà una colorazione rossa, poscia viene carbonizzata.

Fatte le analisi sopra sostanza seccata nel vuoto ne risultarono numeri che si accordano con quelli rlchiesti dalla formula :

$$C_{20}H_8N_2O_7.$$

I. gr. 0,2116 di sostanza diedero gr. 0,3466 di CO_2 e gr. 0,0618 di H_2O.

II. gr. 0,2003 di sostanza diedero cc. 17,9 di azoto misurato a 10° e 747 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_8N_2O_7$
	I.	II.	
C	44,88	—	44,77
H	3,25	—	2,98
N	—	10,51	10,44

Non meno importante che caratteristico è il modo di comportarsi del nitropiperilnitroacetone, in presenza della potassa. Infatti versandovi sopra potassa, si ottiene uno splendido *colore azzurro* che scompare per diluizione con acqua, per poi riapparire di bel nuovo non appena si torni ad alcalinizzare la soluzione e che infine per riscaldamento si converte in paonazzo. Se poi si distilla il miscuglio in corrente di vapor acqueo, vien dato di raccogliere nel distillato una sostanza gialla che fonde ad 83°.

Alle analisi essa ha dato risultati cl.e conducono alla formula

$$C_8H_7NO_4.$$

I. gr. 0,1490 di sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, diedero gr. 0,2906 di CO_2 e gr. 0,0580 di H_2O.

II. gr. 0,981 di sostanza diedero cc. 6,5 di azoto misurati a 11° 760 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_8H_7NO_4$
	I.	II.	
C	53,19	—	53,03
H	4,32	—	3,86
N	—	7,89	7,73

per quanto è stato detto, nella parte generale, la formula di costituzione probabile di questo nuovo composto sarà

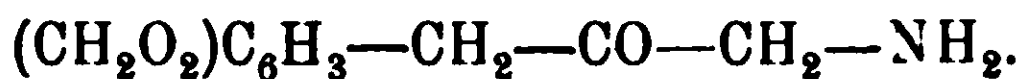
$$(CH_2O_2)C_6H_2{-}(NO_2){-}CH_3$$

e dovrà quindi denominarsi *nitropiperilmetano*.

IX.

Riduzione del nitropiperilacetone.

a) *Piperilamminoacetone*

$$(CH_2O_2)C_6H_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}NH_2.$$

Il nitropiperilacetone è, come si è detto, suscettibile di un processo di riduzione e conduce ad un'ammina la quale, per le condizioni dell'esperienza trovandosi in presenza di acido cloridrico, con questo salifica dando il rispettivo cloridrato. I migliori risultati si ottengono operando con cloruro stannoso ed acido cloridrico nel modo che segue: In una soluzione di 60 gr. di cloruro stannoso in 120 cc. di acido cloridrico, cui vengono aggiunti 170 cc. di alcool, si fanno cadere poco a poco ed a freddo gr. 22 di nitropiperilacetone avvertendo di agitare di quando in quando la bevuta, e di raffreddarla non appena si avverte un leggero riscaldamento.

Da ultimo si può agevolare la riduzione scaldando a b. m.: dopo di che si pone nella soluzione polvere di stagno e si scalda di nuovo a b. m. per circa $^1/_4$ d'ora acciocchè il cloruro stannoso, che nell'atto della riduzione si è convertito in stannico, ritorni nella forma inferiore perchè meglio precipitabile dall'idrogeno solforato; precipitazione che si determina dopo avere decantato il liquido dall'eccesso di stagno che viene ripetutamente lavato con acqua (circa 1 litro e $^1/_2$). Si filtra ed il filtrato viene dapprima concentrato a b. m. indi portato a secco distillandolo nel vuoto.

La sostanza che rimane, cristallizza dall'acqua in squamette splendenti: la si pone nel vuoto sopra potassa per eliminare l'eccesso di acido cloridrico.

Per l'analisi conviene meglio purificarla dall'alcool da cui si

separa cristallizzando in aghi appiattiti che a 195⁰ si decompongano con sviluppo gassoso.

La loro composizione corrisponde alla formula :

$$C_{10}H_{12}NO_3Cl.$$

Gr. 0,2018 di sostanza diedero gr. 0,3856 di CO_2 e gr. 0,0974 di H_2O.

In 100 parti :

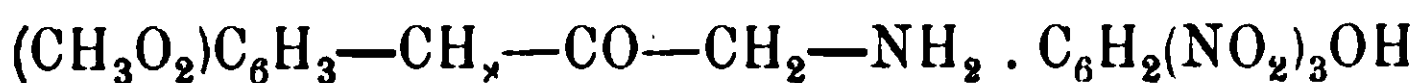
	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}NO_3Cl$
C	52,11	52,28
H	5,36	5,22

Il cloridrato del pipepilamminoacetone trattato con acido solforico concentrato si scioglie con colorazione verde-sporco; con acido nitrico (d = 1,4) dà invece una colorazione giallo-chiaro.

La sua soluzione acquosa riduce il liquore di Felhing, non è precipitabile dal joduro di potassio jodurato, dall'acido tannico nè dal solfocianato di potassio ; precipita in giallo invece, coll' acido fosfomolibdico, ed in rosso aranciato col joduro doppio di bismuto e potassio.

Il

picrato del piperilamminoacetone

$$(CH_3O_2)C_6H_3—CH_2—CO—CH_2—NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

si ottiene sciogliendo un poco del cloridrato in acqua trattandolo a caldo con un eccesso di una soluzione acquosa satura di acido picrico. Immediatamente si separa una sostanza di color giallo, purificabile dall'alcool. Si decompone con sviluppo gassoso a 160^0.

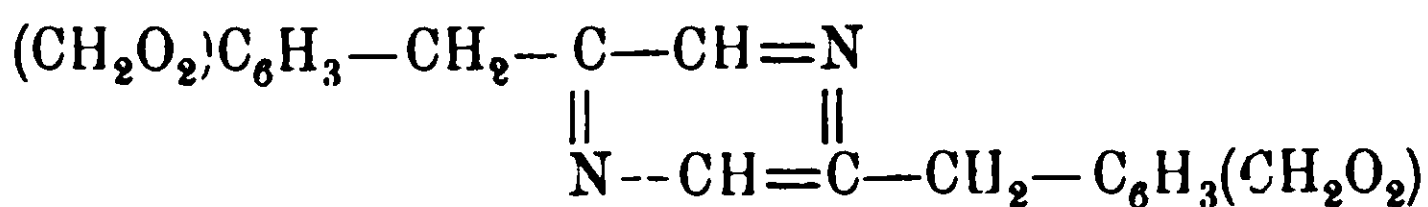
L'analisi fatta su sostanza seccata nel vuoto diede numeri che concordano precisamente con quelli richiesti dalla formula del picrato.

Gr. 0,2000 di sostanza diedero cc. 22,6 di azoto misurati a $16^0,5$ e 753 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{14}N_4O_{10}$
N	13,03	13,27

b) *Paradiomopiperilpirrazina*

$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-C-CH=N \\
\qquad\qquad\qquad\quad\; \| \qquad\;\; \| \\
\qquad\qquad\qquad\quad\; N-CH=C-CH_2-C_6H_3(CH_2O_2)
\end{array}
$$

Se per mezzo dell'ammoniaca si cerca di porre la base in libertà del suo cloridrato, avviene un processo di condensazione a spese di due molecole della base, per eliminazione di due molecole di acqua e di una di idrogeno, pervenendosi ad un derivato pirrazinico.

A tale scopo gr. 5 di cloridrato, sciolti in poc' acqua, vengono trattati a freddo con ammoniaca.

Si avverte sviluppo di calore ed il separarsi di una sostanza insolubile nell' etere petrolico. La si tratta dapprima con carbone animale in soluzione di etere acetico per poi purificarla col benzolo da cui cristallizza in piccoli aghi. Fonde a 155-156°; con acido solforico puro dà una colorazione violetta che subito passa ai bruno.

All' analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula

$$C_{20}H_{16}N_2O_4.$$

Gr. 0,1988 della sostanza diedero cc. 14,1 di azoto misurati a 15°,6. e 756 mm.

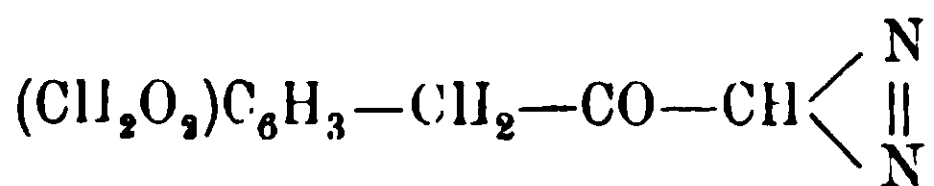
In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{16}N_2O_4$
N	8,23	8,04

X.

Azione dell'acido nitroso sul piperilamminoacetone.

Diazopiperilacetone

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-CH\left\langle \begin{array}{c} N \\ \| \\ N \end{array}\right.$$

Il cloridrato della base viene sciolto in poc'acqua, e la soluzione limpida in tal modo ottenuta, raffreddata con ghiaccio, si tratta

con un eccesso di soluzione satura di nitrito sodico. Siccome il nitrito ha quasi sempre reazione lievemente alcalina, è necessario trattarlo prima con qualche goccia di acido acetico.

Si estrae allora ripetutamente con etere e gli estratti ottenuti vengono lavati con carbonato sodico allo scopo di eliminare l'acido omopiperonilico che accompagna sempre la formazione del composto diazoico.

Se infatti, si acidifica il liquido alcalino, si separa tosto una sostanza che cristallizza dal benzolo, fonde a 129°. Sottoposta all'analisi diede numeri i quali concordano con quelli richiesti dalla formula dell'acido omopiperonilico.

Gr. 0,2130 di sostanza diedero gr. 0,4690 di CO_2 e gr. 0,0866 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8O_4$
C	60,05	60,00
H	4,62	4,44

Per evaporazione poi della soluzione eterea, rimane un olio giallo che a contatto degli acidi minerali si decompone con forte sviluppo di azoto.

La piccola quantità del prodotto ottenuto non permise di farne l'analisi; il suo modo di formazione però ed il suo comportamento, non lasciano nessun dubbio sulla sua natura.

Bologna, Giugno 1895.

Sull'azione del cloridrato d'idrossilammina sul gliossale;

nota di A. MIOLATI.

(*Giunta il 29 giugno 1895*).

Preparando la gliossima per azione del cloridrato d'idrossilammina sul gliossale avevo osservato nel prodotto grezzo che si otteneva, un comportamento non conforme a quello della gliossima.

Scaldato su lamina di platino, invece di fondere, come fa la

gliossima, esplodeva, e, a seconda delle diverse preparazioni, più o meno violentemente. Anche il suo comportamento col cloruro di acetile o coll'anidride acetica non era normale. Mentre la gliossima si scioglie in questi reagenti formando i prodotti acetilati e le soluzioni che così si ottengono non si alterano col riscaldamento; il prodotto diretto dall'azione del cloridrato d'idrossilammina sul gliossale scaldato con cloruro di acetile od anidride acetica si scompone violentemente, carbonizzandosi in gran parte.

Fu appunto una di queste scomposizioni violente, che non fu per me senza conseguenze, che m'indusse a ricercare la causa di questo comportamento. E potei così trovare che, nell'azione dell'idrossilammina sul gliossale in soluzione acida, accanto alla gliossima, si forma in quantità più o meno forti un altro composto dotato di proprietà esplosive rimarchevoli, e che si può separare approfittando della diversa sua solubilità nei solventi organici ordinari [1].

La quantità che se ne forma, varia notevolmente a seconda della quantità di cloridrato d'idrossilammina che si impiega, della concentrazione della soluzione e della durata del riscaldamento. Ma più che altro dipende dalle due ultime circostanze, tanto che, in certe condizioni opportune, si può, partendo da quantità teoretiche di gliossale e di idrossilammina, ottenere quasi esclusivamente il composto esplosivo.

Le condizioni più opportune per ottenerlo sono le seguenti;

2 mol. di gliossale e 3 mol. di cloridrato d'idrossilammina vengono sciolte a caldo nella minore quantità d'acqua possibile, e la soluzione così ottenuta si evapora a b. m. finchè comincia a cristallizzare. Si lascia raffreddare e, senza tener conto di ciò che eventualmente si può separare, si neutralizza esattamente il prodotto che è fortemente acido, con una soluzione concentrata di carbonato alcalino. Con questo trattamento si separa in notevole quantità un corpo cristallino di un leggero colore bruno. Per liberare il corpo filtrato da piccole quantità di gliossima che potrebbero esservi mescolate, lo si agita frequentemente con etere.

[1] Volendo preparare della gliossima, è consigliabile di fare agire sul gliossale una soluzione neutra o alcalina di idrossilammina; in queste condizioni non ho mai osservato la formazione dei composto esplosivo.

Per purificarlo si scioglie nell'acqua bollente, da cui cristallizza in aghi bianchicci, lunghi parecchi millimetri, raggruppati talvolta a rosetta, i quali si possono ottenere presto secchi lavandoli con alcool ed etere.

La sostanza così purificata ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,1538 di sostanza mescolati con molto ossido di rame e bruciati lentamente con molta precauzione, diedero gr. 0,1845 di CO_2 e gr. 0,0511 di H_2O corrispondenti a gr. 0,05031 di C e 0,005678 di H.

II. gr, 0.1046 di sostanza diedero cc. 26,1 di azoto misurati a 16° e a 745 mm.; corrispondenti a gr. 0,0308 di azoto.

In 100 parti :

	calcolato per $C_4H_5N_3O_3$	trovato
C=	32,77	32,71
11=	3,52	3,69
N=	29,42	29,45

La sostanza analizzata fondeva, se riscaldata lentamente, a 176° con decomposizione completa. Se i cristalli si riscaldano su lamina di platino a fiamma diretta, esplodono in modo simile al cotone fulminante senza lasciar quasi alcun residuo. Essi sono pochissimo solubili nell'acqua fredda, completamente invece nell'acqua bollente, quasi punto nell'alcool e nell' etere. Si sciolgono facilmente negli acidi e negli idrati e carbonati alcalini: e, neutralizzando con precauzione queste soluzioni, il composto si separa inalterato.

Con cloruro d'acetile o anidride acetica a caldo, come fu già accennato in principio, la sostanza si scompone lentamente.

Con cloruro di benzoile, seguendo il metodo di Schotten-Baumann, si può ottenere un derivato benzoilico, che però non fu da me ulteriormente studiato.

Dei suoi derivati, venne invece preparato ed analizzato il cloridrato, che si può ottenere facilmente facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso nell' alcool che tiene in sospensione la sostanza, fino a soluzione completa. Per evaporazione nel vuoto si separano cristalli aghiformi sottili raggruppati a cespuglio, solubilissimi nell'acqua e che fondono presso a poco alla medesima temperatura del corpo primitivo.

Gr. 0,2003 di sostanza sciolti in 50 cc. d'acqua, adoperano 11 cc. di una soluzione $^1/_{10}$ normale di nitrato d'argento, equivalenfi a gr. 0,039 di cloro.

	calcolato per $C_4H_5O_3HCl$	trovato
Cl=	19,74 %	19,48

Per azione dell'acido cloroplatinico su questo cloridrato, si può ottenere un composto platinico solubilissimo anche nell' alcool e che cristallizza dalla soluzione fortemente concentrata in bei prismi giallo-aranciati. L' analisi di questo composto non diede risultati soddisfacenti in causa del modo violentissimo con cui si scompone.

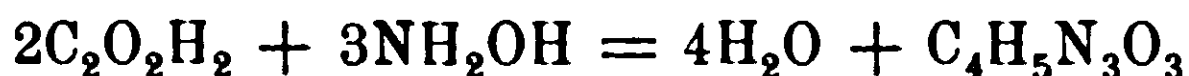
La composizione di questa nuova sostanza ed il suo comportamento dimostrano che essa è analoga ai composti ottenuti da R. Scholl ([1]) per azione del cloridrato d'idrossilammina sull'isonitroso-acetone e sull'isonitroso-aceto-fenone

$$C_6H_9N_3O_3 \quad e \quad C_{16}H_{13}N_3O_3$$

Quest'ultimo composto fu ottenuto anche da Müller e Pechmann ([2]) direttamente dal fenilgliossale e dall'idrossilammina.

Il corpo da me ottenuto sarebbe il composto più semplice di questa classe, mentre i corpi ottenuti dai predetti autori rappresenterebbero i composti dimetilati e difenilati.

La sua formazione può essere rappresentata dall'equazione :

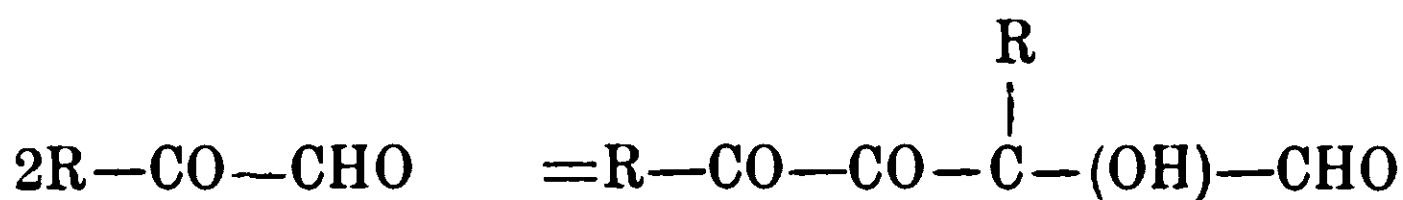
$$2C_2O_2H_2 + 3NH_2OH = 4H_2O + C_4H_5N_3O_3$$

Anche A. Angeli ([3]) ottenne un composto analogo per azione dell'idrossilammina sull'isonitrosoomoacetopiperone $C_{20}H_{17}O_4N_3O_3$.

Riguardo alla costituzione di questi composti, che hanno a comune tutti il gruppo (N_3O_3) o più esattamente il gruppo $C_4H_3N_3O_3$, si sa ben poco, non essendo finora stati studiati nè i prodotti di scomposizione nè quelli di trasformazione.

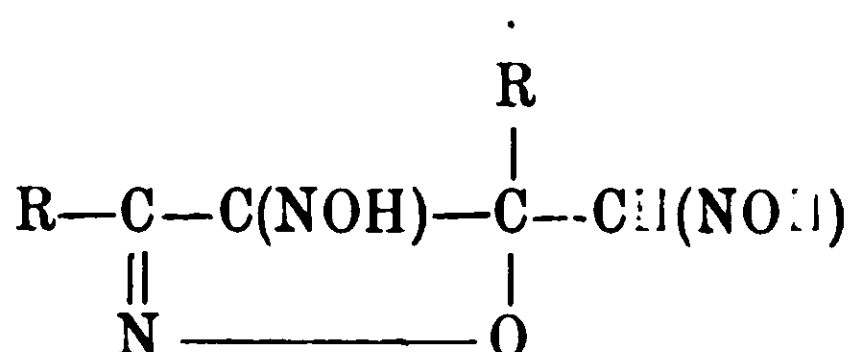
Però tenendo calcolo del loro modo di formazione dai gliossali

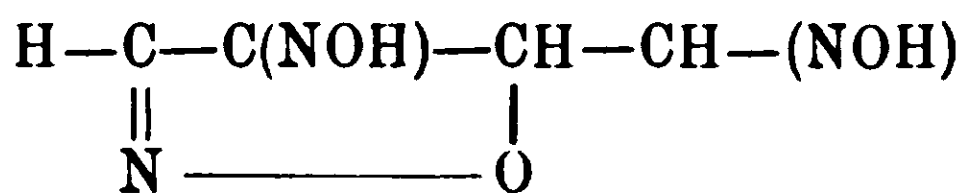
([1]) Berichte XXIH, 3578 (1890).
([2]) Berichte XXII, 2560 (1889).
([3]) Gazz. chim. ital, vol. XII, II, 465.

monosostituiti o dai isonitrosochetoni, parmi si possa ammettere, che questi corpi subiscano in prima fase, una condensazione tra duo molecole

```
                                  R
                                  |
2R—CO—CHO    =R—CO—CO—C—(OH)—CHO
```

Il corpo che così risulterebbe reagendo con tre molecole d'idrossilammina, darebbe una triossima; la quale, in causa della presenza della molecola di un gruppo ossidrilico in posizione 3 rispetto ad uno dei tre gruppi ossimmidici, perderebbe una molecola d'acqua per dare un'anidride interna, un " *isossazolo* ".

I corpi che risulterebbero avrebbero, quindi, la costituzione generale :

```
                    R
                    |
R—C—C(NOH)—C—CH(NOH)
  ||        |
  N ———————— O
```

e quello preparato da me, precisamente la seguente :

```
H—C—C(NOH)—CH—CH—(NOH)
  ||        |
  N ———————— O
```

A conclusioni analoghe, sembra giunga anche il mio egregio amico, il dottor R. Scholl, in seguito agli studi che ora va facendo su di questi composti, e che condurranno certamente a stabilirne la esatta costituzione.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sulla costituzione delle fucsine;

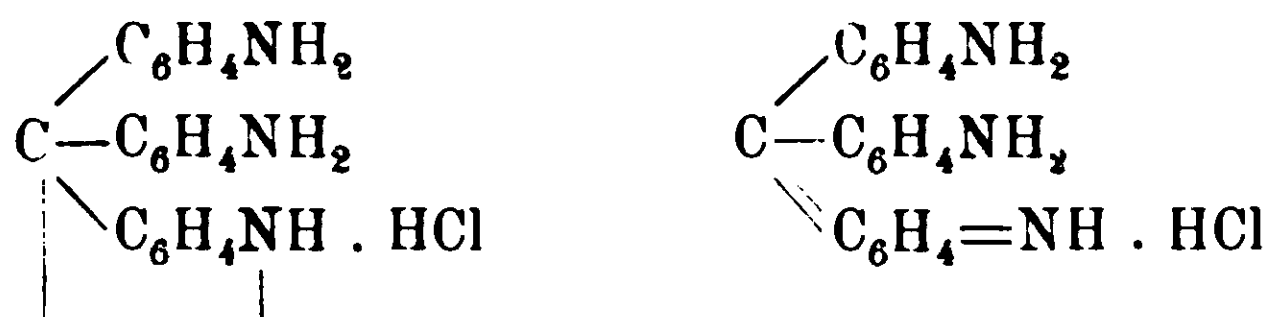
nota di A. MIOLATI.

(*Giunta il 29 giugno 1895*).

Su questo argomento sono stati pubblicati negli ultimi tempi, numerosi lavori, alcuni tendenti a dimostrare essere le fucsine eteri

di un alcool terziario, altri invece che concludevano per formole secondo le quali le fucsine sarebbero sali. Non è mia intenzione di discutere tutti questi diversi lavori, voglio ora solamente riferire alcune ricerche, intraprese dapprima collo scopo di rispondere ad alcune critiche, che il signor Rosenstiehl [1] aveva creduto di dover far ad una mia nota [2], poi continuate colla speranza di poter contribuire a decidere la questione.

Nell'altra mia nota, or ora citata, dal fatto che la parafucsina conduce in soluzione acquosa l'elettricità, ho concluso doversi escludere la formula che ad essa viene attribuita dal signor Rosenstiehl, la quale rappresenta la parafucsina, come l'etere cloridrico del triamidotrifenilcarbinolo. « L'atomo di cloro nella parafucsina, di- « cevo, in soluzione acquosa è allo stato di ione, ha quindi una « funzione affatto differente per es. dall'atomo di cloro del cloruro « di metile ». Per questa ragione davo la preferenza alle altre due formole della fucsina, adoperate più comunemente quella cioè di E. e O. Fischer e quella di Nietzki

$$
C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH \cdot HCl \end{cases} \qquad\qquad C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4{=}NH \cdot HCl \end{cases}
$$

perchè queste due formule esprimono essere la parafucsina un sale, in accordo col suo comportamento elettrolitico.

Alle conclusioni d'allora non ho niente da modificare, salvo a correggere un errore in cui sono sfortunatamente incorso nel calcolare il valore della conducibilità elettrica della parafucsina. Rifacendo queste determinazioni mi sono accorto, che nelle altre, di cui avevo dato i risultati, avevo sciolto la parafucsina in realtà in un numero doppio di litri di quello dato, e che quindi la conducibilità doveva essere doppia di quella data.

Ho avuto occasione di osservare poi un altro fatto. Per ottenere numeri esatti, è consigliabile pesare la parafucsina seccata prima a 120-130°, perchè la parafucsina perde in parte la sua acqua di

(1) Bull. Soc. chim. de Paris (3) IX, 833. 1893.

(2) Gazz. chim. ital. 1893, XXIII, II, pag. 18.

cristallizzazione nell' essiccatore. Il signor Prof. Laubenheimer di Höchst, ebbe la gentilezza di mettere a mia disposizione una quantità abbastanza rilevante di parafucsina pura, con cui furono eseguite tutte le ricerche descritte in questa e nella seguente nota. Per precauzione ho cristallizzato il prodotto ripetutamente dall'acqua bollente. La parafucsina così ottenuta avrebbe le conducibilità seguenti, misurate alla temperatura di 25°: v indica il numero di litri in cui è sciolto il peso molecolare.

Cloridrato di pararosanilina $C_{19}H_{18}N_3 . Cl$.

v	μ_2	μ_2	μ (media	μ_3
128	84,34	84,13	84,24	84,58
256	87,17	87,51	87,29	86,82
512	91,37	91,19	91,28	90,72
1024	92,38	93,15	93,27	92,62

Sotto μ_3 sono dati i valori ottenuti col prodotto non ricristallizzato, che dimostrano la sua purezza.

Colla correzione dei valori della conducibilità elettrica della parafucsina, cade una delle obbiezioni che il signor Rosenstiehl aveva fatto alle mie conclusioni. La parafucsina, secondo il signor Rosenstiehl, essendo una triammina dovrebbe condurre l' elettricità siccome le altre ammine, le quali, come ha trovato Ostwald, sono conduttrici.

Se si considerano però tanto i risultati ottenuti da Ostwald ([1]), quanto quelli ottenuti più recentemente da G. Bredig ([2]), si vede facilmente che le ammine hanno una conducibilità che varia fortemente colla diluizione aumentando questa il loro grado di dissociazione.

Etilendiamina	$v=16$	$\mu=7,64$	G. Bredig l. c., p. 308
$OH_4N-C_2H_4-NH_3(OH)$	$v=256$	$\mu=28,1$	
Piperazina	$v=32$	$\mu=9,14$	" " " 306
$OH_3N-C_4H_8-NH_2(OH)$	$v=256$	$\mu=23,9$	

([1]) Journ. f. prak. Chemie (2) XXXIII, 364.

([2]) Zeitsch. f. physik. Chomie XIII, 289.

Benzilammina	$v=8$	$\mu=2,69$	G. Bredig l. c., p. 306
$C_6H_5—CH_2—NH_3(OH)$	$v=256$	$\mu=15,3$	
Piperidina	$v=8$	$\mu=21,5$	" " " 312
$C_5H_{10}NH_2(OH)$	$v=256$	$\mu=93,2$	

Siccome ora la parafucsina non mostra questo notevole aumento di conducibilità, si deve dedurre che la dissociazione elettrolitica della sua molecola ha raggiunto quasi il suo massimo. Allora però si viene a cadere in una evidente contraddizione colle leggi che governano la conducibilità elettrica. Volendo ammettere, col signor Rosenstiehl, che la parafucsina si dissocii in soluzione acquosa, secondo lo schema $(C_{19}H_{19}N_3Cl)OH$, si dovrebbe calcolare per essa una conducibilità massima di circa 190, essendo 167 la velocità di emigrazione del gruppo ossidrilico e ponendo 23 quella del catione $(C_{19}H_{19}N_3Cl)$ contenente 42 atomi (¹).

Come si vede il valore calcolato, è molto lontano da quello a cui si giunge per via sperimentale. La conducibilità massima osservata per $v = 1024$ è $\mu = 93,27$, e questa, visto l'andamento dei valori, deve certamente cambiare di poco per una ulteriore diluizione.

Se si ammette invece che la dissociazione della parafucsina avvenga secondo lo schema $(C_{19}H_{18}N_3)Cl$ si osserva un perfetto accordo tra l'esperienza e la teoria. Difatti, la velocità di emigrazione del cloro è eguale a 70,2, quella del catione $(C_{19}H_{18}N_3)$ si può porre anche in questo caso eguale a 23 circa, e la conducibilità massima che potrebbe raggiungere la parafucsina diverrebbe in tal caso eguale a 93,2 numero che corrisponde troppo bene col valore trovato sperimentalmente.

Rispetto alla conducibilità elettrica la parafucsina si comporta d'altra parte, come i cloridrati di altre basi coloranti pei quali sarebbe difficile ammettere una formula analoga a quella che il signor Rosenstiehl sostiene por la parafucsina. Dò qui, per ora, le misure fatte sulla fenosafranina e sul bleu metilene (²).

(¹) G. Bredig, " Beiträge zur Stöchiometrie der Jonenbeweglichkeit ". Zeitsch. f. physik. Chemie XIII, 190.

(²) Debbo queste due materie coloranti alla gentilezza del signor dottor Jaubert, la prima era stata preparata da lui stesso, la seconda era un prodotto puro della Badische Anilin-und Soda Fabrik di Ludwigshafen.

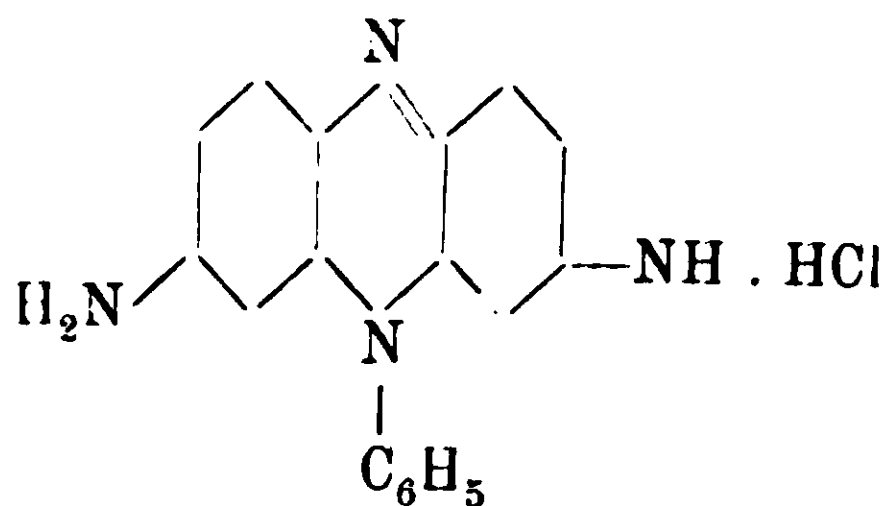
Fenosafranina

N

H_2N — — NH . HCl

N

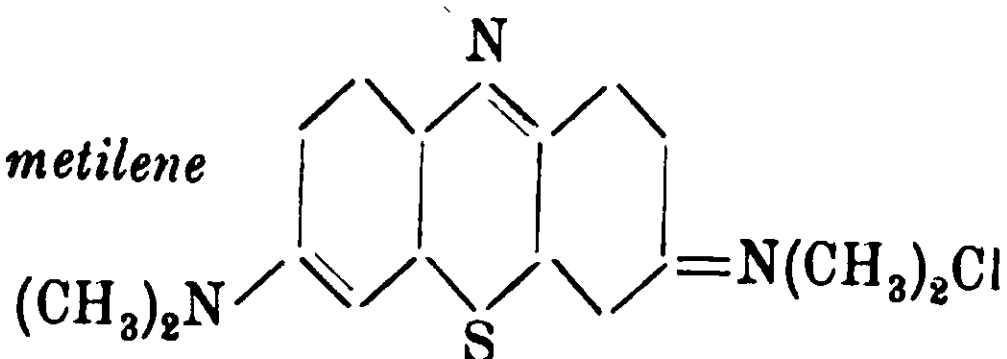
|

C_6H_5

v	μ_1	μ_2	μ (media)
128	79,75	79,68	79,41
256	81,91	81,48	81,69
512	82,80	82,43	82,61
1024	83,25	83,00	83,13

Bleu metilene

N

$(CH_3)_2N$ — $=N(CH_3)_2Cl$

S

v	μ_1	μ_2	μ (media)
128	83,90	89,05	88,97
256	93,48	93,65	93,56
512	95,44	96,08	95,76
1024	96,90	96,30	96,60

I fatti dunque dimostrano in modo non dubbio che la parafucsina si comporta, rispetto alla conducibilità elettrica, come il sale cloridrico d' una base molto forte. È strano quindi che i signori A. Haller e P. Th. Müller [1] siano giunti, in base alle loro determinazioni ebullioscopiche di soluzioni di esametilvioletto, di parafucsina e di rodamina, alla conclusione che i cloridrati dello materie coloranti dell' amidotrifenilmetano, non sono dissociati in soluzione acquosa, in quelle condizioni cioè in cui lo sono tanto il cloruro ammonico quanto il cloridrato di nitrosodimetilanilina. Tanto più strana è questa conclusione, in quanto che determinazioni ebullioscopiche fatte da me con soluzioni acquose di parafucsina, mi

[1] Compt. rend. **120**, 410-413. 1895.

condussero ad un risultato perfettamente opposto, risultato che combina però col comportamento della parafucsina rispetto alla corrente elettrica.

Ecco i dati sperimentali :

Determinazioni ebullioscopiche di soluzioni acquose di parafucsina

Acqua in gr.	Sostanza secca in gr.	Innalzamento termometrico	Peso molec. trovato
20,68	0,1094	0,019	144,8
"	0,2293	0,031	186,0
24,65	0,2803	0,037	159,8
"	0,3920	0,055	149,0

Peso molecolare trovato, in media = 159,9
Calcolato per $C_{19}H_{18}N_3Cl$ = 323,7

Naturalmente essendo gli innalzamenti termometrici assai piccoli, le determinazioni non possono avere la pretesa di una grande esattezza; pure dimostrano chiaramente che la parafucsina in soluzione acquosa è fortemente dissociata.

Il coefficiente *i* sarebbe presso a poco eguale a 2 ,come risulterebbe anche dalla conducibilità elettrica.

Era inutile estendere queste determinazioni anche alle due altre materie coloranti studiate dagli autori sopra accennati, tanto più che la conducibilità dell'esametilvioletto è perfettamente analoga a quella della parafucsina.

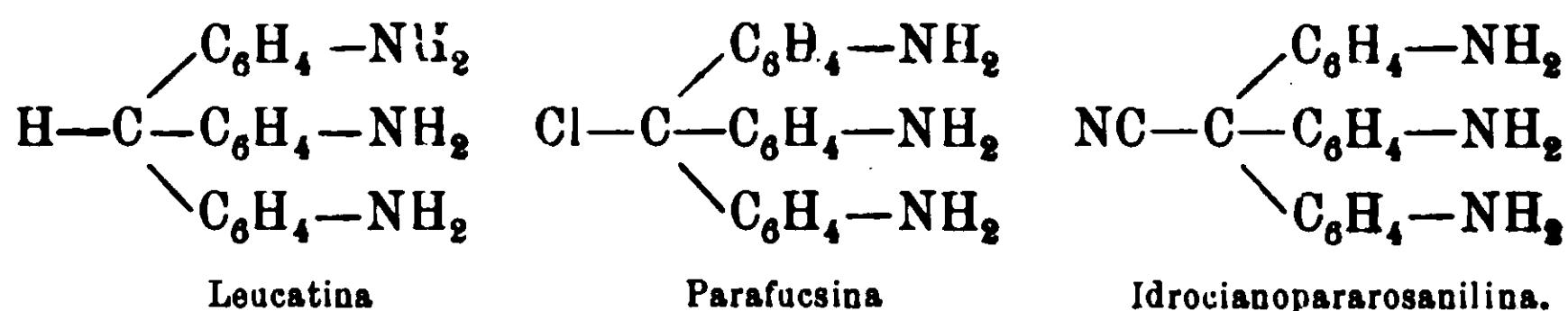
Cloridrato di esametilpararosanilina $(C_{25}H_{30}N_3)Cl$ [1].

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ (media)
128	78,43	78,02	77,54	78,00
256	81,51	81,91	81,37	81,60
512	83,85	83,97	83,81	83,88
1024	84,57	84,87	84,68	84,71

[1] Ringrazio l'onorevole direzione della " Società per l'industria chimica di Basilea " per questa materia colorante messa a mia disposizione.

Da determinazioni fatte colle *rodammina*, risulta che questa materia colorante è in soluzione acquosa probabilmente scomposta idroliticamente.

Che la conducibilità della parafucsina dipenda da una dissociazione in cloro e nel catione $(C_{19}H_{18}N_3)'$ e non dai gruppi amminici contenuti, risulta anche dal confronto delle conducibilità delle mescolanze di parafucsina e di acido cloridrico, con le conducibilità dei tricloroidrati di leucanilina e di idrocianopararosanilina. Secondo il modo di vedere del signor Rosenstiehl vi sarebbe analogia nella costituzione di questi tre corpi

$$\begin{array}{lll} \quad\diagup C_6H_4-NH_2 & \quad\diagup C_6H_4-NH_2 & \quad\diagup C_6H_4-NH_2 \\ H-C-C_6H_4-NH_2 & Cl-C-C_6H_4-NH_2 & NC-C-C_6H_4-NH_2 \\ \quad\diagdown C_6H_4-NH_2 & \quad\diagdown C_6H_4-NH_2 & \quad\diagdown C_6H_4-NH_2 \\ \text{Leucatina} & \text{Parafucsina} & \text{Idrocianopararosanilina.} \end{array}$$

Analogia però, che non andrebbe più in là delle formolo scritte; ma ciò non farebbe caso, perchè secondo il signor Rosenstiehl non si può esigere che le formule chimiche debbano esprimere il comportamento fisico dei corpi ! [1]

Se non in modo assoluto, almeno nell' andamento generale, le conducibilità elettriche dei tricloridrati dei suddetti corpi dovrebbero essere analoghe. Ad una soluzione di parafucsina vennero aggiunte quantità differenti di acido cloridrico, corrispondenti ad una, a due, a tre molecole.

Ecco i risultati ottenuti :

Parafucsina e acido cloridrico.

v	1 mol.	2 mol.	8 mol.
128	μ=291,7	μ=454,8	μ=700,3
256	327,0	513,6	753,7
512	374,9	579,4	891,4
1024	399,1	651,6	921,1

[1] Bull. Soc. chim. de Paris (3) IX, 839. (1893).

Tricloridrato di leucanilina, $C_{19}H_{19}N_3)$ + 3HCl + H_2O.

Venne preparato secondo E. e O. Fischer [1] dalla pararosanilina, purificato per ripetute precipitazioni dalla soluzione acquosa con acido cloridrico concentrato e finalmente ricristallizzato dall'acido cloridrico diluito [2].

Analisi :

0,1861 gr. di sostanza consumarono 13,3 cc. di soluzione $^1/_{10}$ normale di nitrato d'argento, corrispondenti a 0,04715 gr. di Cl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl	25,34	25,52

Le determinazioni di conducibilità delle soluzioni diedero i seguenti risultati :

v	μ_1	μ_2	μ (media)
128	343,5	344,3	343,9
256	381,6	383,2	382,4
512	419,5	420,3	419,9
1024	463,2	467,4	465,3

Tricloridrato di idrocianpararosanilina, $(C_{20}H_{18}N_4)$ + 3HCl.

Preparato secondo le indicazioni di E. e O. Fischer [3].

Analisi :

0,2440 gr. di sostanza consumarono 17,25 cc. di soluzione di nitrato d'argento $^1/_{10}$ norm. corrispondenti a 0,06115 gr. di cloro.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl	25,07	25,15

[1] Liebig's Annalen **194**, 263-269.

[2] E. e O. Fischer danno per la leucanilina il punto di fusione 248°. Io ho trovato che essa fonde invece a 288°. Probabilmente trattasi di un errore di stampa.

[3] Liebig's Annalen **194**, 274.

Per la conducibilità elettrica si ebbero i seguenti risultati:

v	μ_1	μ_2	μ (media)
128	360,9	361,6	361,2
256	422,2	417,6	419,9
512	478,2	478,2	478,2
1024	538,5	540,6	539,5

Dall'esame dei numeri ottenuti risulta prima di tutto evidente che, tanto i sali acidi della pararosanilina, quanto i tricloridrati di leucanilina e di idrocianopararosanilina, sono in soluzione acquosa in gran parte scomposti idroliticamente. Però non si osserva tra i due ultimi e il *tricloridrato di parafucsina* (così per dire) il parallelismo che dalle formole scritte sopra si potrebbe dedurre. Una certa analogia, si osserva invece tra i cloridrati di leucanilina e di idrocianopararosanilina, i quali nella soluzione più concentrata hanno una conducibilità tra loro vicina: 343,9 e 361,2 per v=128. In accordo colla sua costituzione l'idrocianopararosanilina, si mostra una base più debole della leucanilina, essendo il suo tricloridrato più fortemente scomposto, ed aumentando la sua conducibilità colla diluizione maggiormente.

La conducibilità della miscela di una molecola di parafacsina con due di acido cloridrico si allontana già notevolmente da quella dei due tricloridrati; quella poi della miscela contenente tre molecole d'acido è così diversa che non è possibile parlare di analogia.

E sì che specialmente tra la idrocianopararosanilina e la parafucsina è evidente, secondo le formole del signor Rosenstiehl, la più stretta analogia, malgrado che, questo egregio autore, per spiegare le differenze di proprietà tra questi due corpi, ammetta, in base alla sua teoria della *dissimmetria delle funzioni* ([1]) che nel caso della parafucsina l'idrogeno metanico della leucanilina sia sostituito dall'elemento *elettronegativo* cloro, mentre nella idrocianopararosanilina dal gruppo *elettropositivo* (!) cianogeno.

Da quanto si è detto finora sulla parafucsina, che naturalmente

([1]) Bull. Soc. chim. de Paris (3) XI, 218. 1894.

si può estendere anche ai composti analoghi, si può facilmente dedurre il modo di comportarsi rispetto alle doppie decomposizioni, dei derivati che la pararosanilina fa coi diversi acidi.

Se questi derivati sono sali, i gruppi acidi uniti alla base colorante, devono comportarsi, rispetto ai loro reagenti tipici in modo perfettamente identico, come in qualunque altro sale. Il dottor Tortelli, ha dietro mio consiglio studiato questo comportamento ed ha trovato che tanto il cloridrato di pararosanilina quanto il suo joduro e il suo solfato, come pure l'esametilvioletto e il verde brillante, con nitrato d'argento o con cloruro di bario, sia a freddo che a caldo, in soluzione neutra o acida, diluita o concentrata, *precipitano completamente* il cloro, lo jodio, l'acido solforico.

Su queste ricerche il dottor Tortelli riferisce dettagliatamente nella nota seguente: a me importa solamente rilevare, che questo è il comportamento caratteristico dei sali e non degli eteri, come il signor Rosenstiehl crede che siano le materie coloranti derivanti dall'amidotrifenilmetano.

Ma un altro argomento, certamente di molta importanza, parla contro il modo di vedere del signor Rosenstiehl, e precisamente gli spettri d'assorbimento delle fucsine.

È noto, che lo spettro d'assorbimento è una proprietà eminentemente constitutiva, come le numerose determinazioni fatte lo stanno a dimostrare ([1]). Corpi di costituzione analoga hanno spettri d'assorbimento analoghi, ma non mai identici, la sostituzione d'un atomo d'idrogeno in una data materia colorante, con atomi o gruppi atomici differenti, produce sempre uno spostamento delle bande di assorbimento verso la parte più o meno refrangibile dello spettro a seconda della natura dei gruppi sostituenti e della costituzione della materia colorante primitiva. Gli studii di G. Krüss ([2]) e di E. Vogel ([3]) sugli spettri d'assorbimento dei diversi derivati della fluoresceina sono a questo proposito specialmente interessanti ([4]).

Ora se i derivati colorati della pararosanilina, e dei composti

([1]) Vedi Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie 1 voi. 460-473.
H. W. Vogel, " Spectralanalyse irdischor Stoffe „ I Th. Berlin 1889.

([2]) Zeitsch. f. physik. Chemie II, 312. 1888.

([3]) Wiedemann's Annalen **43**, 449. 1891.

([4]) H. W. Vogel, l. c., pag. 369 e seguenti.

analoghi, fossero eteri, i corpi derivanti da una medesima base, dovrebbero avere spettri d'assorbimento differenti, perchè differenti sono i gruppi acidi che dovrebbero essere fissati al carbonio metanico. Precisamente come gli spettri d'assorbimento delle clorofluoresceine sono differenti da quelli dei bromo o jodio derivati corrispondenti. Invece si osserva proprio il contrario. Le determinazioni di W. Ostwald [1] fatte sui derivati della rosanilina con ben venti acidi tra i più disparati, dal cloridrico al benzoico, dall'acetico al solforico, al levulinico, al ditionico, dimostrano in modo non dubbio, tanto in base alle determinazioni spettrofotometriche, quanto in base alle prove fotografiche, che tutti i derivati della rosanilina coi diversi acidi, in soluzione acquosa diluita, hanno il medesimo spettro d'assorbimento, appunto perchè tutti contengono il medesimo iono clorato. Essi si comportano, come tanti altri sali colorati studiati da Ostwald stesso, come i pormanganati, i cromoossalati, le crisoidine ecc., fatto che dimostra senz'altro la loro natura chimica.

Ma la questione della costituzione delle fucsine si sarebbe potuta risolvere in modo definitivo, quando si fosse riusciti a preparare un cianuro di parafucsina colorato, isomero alla idrocianpararosanilina $NC—C \equiv (C_6H_4NH_2)_3$ che si ottiene secondo H. Müller per azione del cianuro potassico sui sali di pararosanilina.

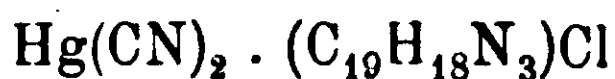
Allo scopo di preparare questo cianuro colorato feci fare al dottor Tortelli parecchi tentativi i quali sebbene non abbiano permesso di isolarlo allo stato di chimica purezza, pure dimostrano che esso in determinate condizioni può esistere.

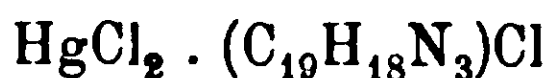
Facendo agire sulle fucsine i cianuri alcalini, o alcalino-terrosi, qualunque siano le condizioni d'esperienza, non s'arriva mai al composto desiderato, ma s'ottiene sempre idrocianopararosanilina. Nè migliori risultati dà l'azione dell'acido cianidrico sulla pararosanilina.

In modo essenzialmente diverso si comportano i cianuri dei metalli pesanti, e il dottor Tortelli ha studiato in modo speciale il comportamento del cianuro di mercurio. Scaldando la parafucsina con cianuro di mercurio, non si hanno scoloramento della soluzione

(1) " Ueber die Tarbe der Jounen ". Zeitsch. f. physik. Chemie IX, 598.

nè la formazione dell'idrocianopararosanilina, ma si ottiene invece un sale doppio fortemente colorato, della formola

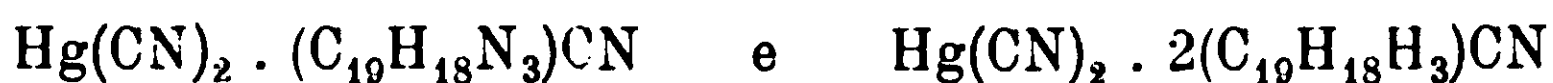
$$Hg(CN)_2 . (C_{19}H_{18}N_3)Cl$$

il quale per le sue proprietà e per la sua composizione è perfettamente analogo al cloruro doppio di pararosanilina e mercurio

$$HgCl_2 . (C_{19}H_{18}N_3)Cl$$

che si forma in modo identico, quando si fa agire sulla parafucsina, invece del cianuro di mercurio, il cloruro di mercurio.

La formazione di questi composti, ci indicava le condizioni in cui il cianuro colorato di pararosanilina poteva essere stabile. Infatti se si fa passare una corrente di acido cianidrico in pararosanilina sospesa nell'alcool, che contenga disciolto del cianuro di mercurio, si ottiene in certe condizioni opportune, una soluzione fortemente colorata in rosso fucsina, dalla quale si separano cristalli, aventi l'aspetto e le proprietà coloranti di tutti gli altri sali di pararosanilina.

Essi non contengono che mercurio, cianogeno e il residuo della pararosanilina.

Il dottor Tortelli ha separato ed analizzato due di questi cianuri doppii, corrispondenti alle formulo

$$Hg(CN)_2 . (C_{19}H_{18}N_3)CN \quad e \quad Hg(CN)_2 . 2(C_{19}H_{18}H_3)CN$$

il primo dei quali fu ottenuto una sol volta, mentre l'altro invece si forma costantemente ed in gran quantità.

Facendo agire invece l'acido cianidrico sulla base in presenza di cloruro mercurico si ottiene un sale doppio, della formula

$$HgCl_2 . (C_{19}H_{18}N_3)CN$$

Tutti questi diversi sali doppii di mercurio e rosanilina, hanno proprietà identiche, allo stato solido sono verdi, d'aspetto metallico, splendente, solubili nell'alcool, poco nell'acqua, con colorazione rossa intensa identica a quella dei sali di pararosanilina.

I due cianuri doppii non si sono potuti preparare scal-

dando in soluzione alcoolica, il cianuro di mercurio colla idrocianopararosanilina, ciò che dimostra che il residuo ($C_{19}H_{18}N_3$)—contenuto in questo corpo non è costituito come quello dei cianuri doppii. Scaldati con acqua, però, si scompongono, le soluzioni si scolarono, e si separa da esse un composto insolubile, probabilmente l'idropararosanilina. Trattandoli in soluzione alcoolica con idrogeno solforato, si precipita solfuro di mercurio, la soluzione rimane però intensamente colorata, e per evaporazione nel vuoto, da croste splendenti, colorate in verde poco solubili nell'acqua, facilmente nell'alcool, dando soluzioni di colore rosso fucsina. Queste contengono cianogeno, precipitabile con nitrato d'argento; ma non sono pure e si alterano quando si tenti di purificarle per ricristallizzazione.

Con queste ricerche, su cui il dottor Tortelli riferisce nella seguente nota, non si è potuto portare la dimostrazione assoluta dell'esistenza di un cianuro pararosanilina colorato, come gli altri sali della medesima base, però credo che con esse si sia resa la sua esistenza molto probabile.

Forse con altri corpi analoghi alla pararosanilina ma di natura più basica, come ad esempio le basi coloranti dell'esametile o dell'esaetilvioletto sarà possibile di ottenere un cianuro colorato ed allora la questione se le fucsine sono da considerarsi eteri o sali sarà definitivamente risoluta. Ho intenzione di intraprendere alcune ricerche in questo senso.

Ma veniamo a considerare un po' il fatto fondamentale su cui il signor Rosenstiehl basa il suo modo di considerare la costituzione delle fucsine. Esso ha trovato che le basi coloranti derivanti dall'amidotrifenilmetano dànno, con acido cloridrico o bromodrico, composti contenenti quattro atomi d'alogeno. Nella prima mia nota (¹) sulla costituzione della parafucsina avevo già accennato che gli imido eteri $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown OR\end{smallmatrix}$ secondo Pinner pare che fissino due molecole di acido cloridrico pur contenendo un solo atomo di

(¹) Gazz. chim. ital. XXIII, II, pag. 18. (1893).

azoto. E. Fischer e W. L. Jennings [1], poco dopo hanno fatto notare che il fissare acido cloridrico è proprietà generale dei composti non saturi. Il chinone, l'aurina, il benzolo [2] stesso, addizionano acido cloridrico. A voler accennare a tutti i composti non basici che danno prodotti di addizione con questo acido, sarebbe cosa facile, ma certamente di interesse molto limitato. Io vorrei solamente fermarmi un po' su di un fatto, constatato nel corso delle mie ricerche, il quale, sebbene non abbia una relazione diretta colla costituzione della parafucsina, pure basta a togliere ogni importanza al fatto sperimentale su cui il signor Rosenstiehl basa essenzialmente le sue formolo di costituzione.

Volendo preparare il tricloridrato di leucanilina, feci passare per lungo tempo una corrente di acido cloridrico gassoso, in una sospensione di base nell'alcool assoluto. Il composto che si forma, venne filtrato, lavato con etere e posto a seccare sulla calce. Il prodotto così ottenuto contiene anche dopo parecchi giorni di permanenza nell'essiccatore, sempre una quantità notevole di acido cloridrico in eccesso, che avvicina la sua composizione, a quella di un composto di quattro molecole di acido cloridrico per una di leucanilina.

La preparazione venne ripetuta più volte, e fatte parecchie serie di determinazioni di cloro.

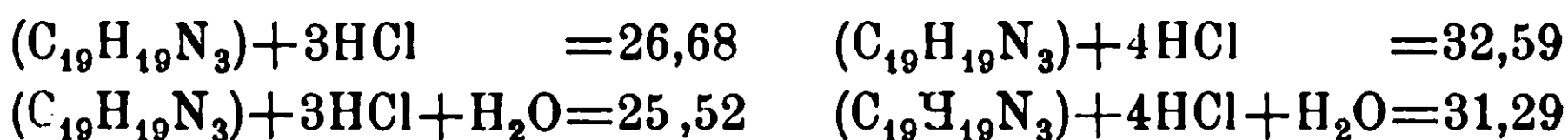
I risultati ottenuti sono contenuti nello specchietto seguente:

Sostanza	cc. di $AgNO_3$ $^1/_{10}$ norm. adoperati	Cloro trovato in gr.	p. cento di Cl	
0,3675	30,8	1.10955	29,84	2 giorni dopo la preparazione
0,3011	25,5	0,09044	30,02	4 " " "
0,2971	24,9	0,08828	29,71	5 " " "
0,3777	31,8	0,11274	29,85	8 " " "
0,3484	29,3	0,10388	29,81	9 " " "
0,4153	35,0	0,12409	29,87	11 " " "
0,2246	18,96	0,06722	29,92	18 " " "

(1) Berichte d. deut. chem. Gesell. XXVI, 2221, (1893).
(2) Kablukoff, Zeitsch. f. physik. Chemie IV, 430, (1889).

Sostanza	cc. di $AgNO_3$ $^1/_{10}$ norm. adoperati	Cloro trovato in gr.	per cento di Cl	
0,1464	39,1	0,13860	31,06	3 giorni dopo la preparazione
0,3512	30,5	0,10813	30,79	4 " " "
0,3895	33,3	0,11806	30,31	5 " " "
0,3942	33,5	0,11877	30,13	10 " " "
0,2091	17,8	0,06310	30,18	12 " " "

Per i seguenti composti si calcolano, queste percentuali di cloro:

$(C_{19}H_{19}N_3)+3HCl = 26,68$ $(C_{19}H_{19}N_3)+4HCl = 32,59$
$(C_{19}H_{19}N_3)+3HCl+H_2O = 25,52$ $(C_{19}H_{19}N_3)+4HCl+H_2O = 31,29$

È noto che la sostanza si forma, nelle condizioni sopracennate, contiene quattro molecole di acido cloridrico, una delle quali si elimina lentamente.

Per vedere se nella sostanza fosse contenuta anche dell' acqua, una quantità pesata di essa (proveniente da una terza preparazione) venne scaldata in un tubo a 110^0 per due ore mezzo circa, in una corrente d'aria secca. Questa alla sua uscita dal tubo venne fatta gorgogliare in una soluzione titolata di nitrato d'argento. Ho trovato così, che 0,2601 gr. di sostanza perdettero in peso 0,0171 gr. corrispondenti a 6,57 per cento.

Dalle soluzioni di nitrato d'argento $^1/_{10}$ norm. vennero consumati 2,16 cc. equivalenti a 0,00787 di acido cloridrico, ossia a 3,03 per cento di acido cloridrico o a 2,94 per cento di cloro.

Per sottrazione si trova che l'acqua sviluppatasi è corrispondente a 3,54 per cento, mentre per la formula $(C_{19}H_{19}N_3)+4HCl+H_2O$ si calcola 3,82.

Il residuo di 0,2430 grammi, leggermente colorato in rosso-violaceo, consumò 19,4 cc. di soluzione di nitrato d'argento $^1/_{10}$ normale equivalenti a 0,06876 gr. di cloro che corrispondono a 26,44 in 100 parti della sostanza primitiva ossia a 28,30 in 100 parti della sostanza secca.

Ciò dimostra che il prodotto primitivo conteneva 29,38 per cento di cloro, e che esso dopo due ore e mezzo di riscaldamento a 110° in una corrente d'aria secca non si era trasformato completamente in $(C_{19}H_{19}N_3) + 3HCl$.

Da tutto questo si può dedurre, che in determinate condizioni si forma un composto della formula $(C_{19}H_{19}N_3) + 4HCl + H_2O$.

Le differenze che si osservano nella percentuale del cloro, sono dello stesso ordine di quelle che il signor Rosenstiehl ha osservato nel suo lavoro sui sali acidi delle fucsine ([1]).

Sulla natura di questo composto non posso dir altro, che la sua soluzione acquosa con ammoniaca precipita leucanilina, per cui parrebbe che si trattasse soltanto di un sale di questa base con quattro molecole di acido cloridrico.

In rapporto alla costituzione delle fucsine io non voglio certamente attribuire al fatto da me osservato un'importanza maggiore di quella che realmente può avere. Esso non pertanto dimostra chiaramente che l'osservazione del signor Rosenstiehl, che le rosaniline cioè possono dare in condizioni speciali, dei sali contenenti una molecola di acido in più del numero dei gruppi amminici contenuti, non può assolutamente servire di base sperimentale per dedurre le formole esprimenti la costituzione delle fucsine. Esse devono esprimerci le loro trasformazioni e prima di ogni altra cosa il loro comportamento. Che questo comportamento sia quello caratteristico dei sali, non lo disconosce in fondo nemmeno il signor Rosenstiehl ([2]). Ed allora, perchè voler riguardare le fucsine come eteri ed assegnar loro formule che rappresentano una funzione che non hanno? Sia o non sia giusta, la costituzione loro assegnata da E. e O. Fischer o da Nietzki, sieno esse costituite secondo H. Weil ([3]) o no, io non discuto: certo è, che una formola che debba rappresentare la loro costituzione, deve esprimere che esse sono sali, perchè come tali esse si comportano.

Roma. Istituto Chimico della R. Università. Giugno 1895.

([1]) Bull. soc. chim. de Paris (3) IX, 117. (1898.

([2]) Bull. Soc. chim. de Paris (3) XIII, 431, linea 23. (1895).

([3]) Berichte d. deut. chem. Gesell. XXVIII, 205. (1895).

Sulla costituzione delle fucsine;

ricerche di M. TORTELLI.

(Giunta il 29 giugno 1895).

La costituzione delle fucsine, che, dai lavori magistrali di E. ed O. Fischer (1) parve uscire quasi definitivamente stabilita, è stata in questi ultimi anni ragione di molti dibattiti e ricerche, particolarmente dopo che Rosenstiehl (2), constatando come le basi coloranti del gruppo della rosanilina possono dare composti contenenti un numero di atomi di alogeno maggiore del numero dei gruppi ammidici presenti, credette di aver trovato un argomento decisivo in favore del suo modo di rappresentare la costituzione delle fucsine.

Ma l'idea del Rosenstiehl, che, cioè, le fucsine siano degli eteri di alcooli terziari, sì che la p-fucsina, per es., abbia la formula: ($Cl-C \equiv C_6H_4 . NH_2$), anche rafforzata del nuovo argomento è stata subito e validamente combattuta.

A. Miolati (3) fondandosi sul comportamento elettrolitico della p-fucsina constatava in questa la natura di un sale; ed era perciò indotto a riguardare come inaccettabile la formula di struttura del Rosenstiehl.

E. Fischer e Jennings (4) ponendo in evidenza la netta differenza che c'è tra le proprietà e il comportamento della p-fucsina e quelli della idrocianopararosanilina di Müller venivano ad uguali conclusioni. E, di fatto, quella differenza non soltanto è inesplicabile con le formule del Rosenstiehl; ma è anzi, in aperta contraddizione colla analogia di constituzione che le formule di lui verrebbero a rappresentare :

$$\underset{\text{p-fucsina}}{Cl-C \equiv (C_6H_4 . NH_2)_3} \quad ; \quad \underset{\text{idrocianopararosanilina}}{NC-C \equiv (C_6H_4 . NH_2)_3}$$

E siccome la idrocianopararosanilina, composto insolubile, non

(1) Liebig's Annalen **194**, (1878), 242...

(2) Bull. Soc. chimique de Paris (3) IX, 117. (1893).

(3) Miolati, Gazz. chim. ital. 1893 XXII, II voi. 18.

(4) E. Fischer e Jennings, Berichte d. deut. chem. Gesell. XXVI, 2221. (1893).

colorante, ha indubbiamente la costituzione espressa dalla formula ora scritta, era logico di inferirne la inammissibilità di una formula analoga per la p-fucsina.

Queste nuove ricerche parevano quindi, dovessero decidere la questione della funzione chimica delle fucsine: ma Rosenstiehl sollevando dubbi su di esse e contestandone il valore in una serie di note, rendeva necessarie ulteriori indagini.

Il dottor Miolati, in un'altra nota di questo numero della Gazzetta chimica, discute nuovamente la funzione chimica delle fucsine e viene alla conclusione che le fucsine sono dei sali e non già degli eteri, perchè come sali esse si comportano.

E, infatti, poichè le fucsine in soluzione acquosa risultano essere dissociate elettroliticamente, tanto in base alla conducibilità, quanto per gli spettri di assorbimento e pel comportamento ebullioscopico; è necessario di ammettere che il gruppo acido di quelle materie coloranti non possa stare unito — come vorrebbe il Rosenstiehl — al carbonio metanico.

Ma a decidere sullo stato jonico di un corpo in soluzione si può arrivare oltre ohe con metodi fisici, quanto anche con procedimenti prettamente chimici; ricercando, cioè, quali complessi atomici di quel corpo si scambiino con gli joni di altri corpi. Anzi, il parallelismo che esiste tra la conducibilità elettrica e la possibilità di reagire chimicamente è, di vero, un mezzo importantissimo per decidere dello stato jonico di un composto in soluzione acquosa.

Se le fucsine sono effettivamente dei sali, i gruppi acidi uniti alla base colorante devono godere in soluzione acquosa di quelle medesime proprietà che essi hanno quando sono uniti a qualsiasi altro jono positivo: essi si devono, perciò, separare dalla soluzione tutte le volte che sieno posti nella condizione di formare con un altro jono positivo un composto insolubile, vale a dire, un composto non dissociato.

Ora, la prima parte delle mie ricerche ha appunto per scopo di dimostrare che i radicali acidi esistenti nelle diverse fucsine, si comportano in faccia ai loro reattivi tipici, precisamente, come si comportano quelli dei sali di un' altra base qualunque. Essi, insomma, si trovano nelle soluzioni acquose dissociati elettroliticamente.

Dopo di avere di nuovo confermata così la funzione chimica delle fucsine in rapporto alla loro costituzione, ho, nella seconda parte di questo studio ricercato in quali condizioni potrebbe esistere un cianuro di pararosanilina nelle proprietà analogo agli altri sali colorati di questa base. Le differenze che per ogni carattere si constatano tra la parafucsina e l'idrocianopararosanilina sono così profonde, da dovere logicamente conchiudere per una netta diversità di costituzione.

La esistenza di un cianidrato colorato e solubile, analogo alla parafucsina, era quindi a riguardarsi come probabile; e la sua scoperta appariva chiaramente come un fatto importantissimo, anzi, decisivo dal punto di vista della costituzione e inducente ad escludere la formula assegnata dal Rosenstiehl alla parafucsina.

Ed ecco ora il risultato di queste ricerche:

I. Comportamento dei radicali acidi delle fucsine.

Ho studiato il comportamento del cloro, dell'jodio e dell'acido solforico uniti a differenti basi coloranti del trifenilmetano rispetto al nitrato d'argento ed al cloruro di bario; avendo cura di cambiare quanto più si potevano le condizioni nelle quali doveva avvenire la precipitazione del gruppo acido, per vedere se non pertanto si arrivava in ogni caso alla precipitazione completa del gruppo stesso.

Le soluzioni di nitrato d'argento, di cloruro di bario e quella di acido nitrico usate erano al 10 p. $^0/_0$.

Cloridrato di p-rosanilina (Parafucsina).

A. *Parafucsina in polvere seccata all'aria* $(C_{19}H_{18}N_3)Cl + 4H_2O$.

I. gr. 0,3146 di sostanza sciolta, *a freddo*, in 450 cc. di acqua e aggiunti 20 cc. di HNO_3, *senza acidificare.* Decantato il liquido dopo 24 ore di riposo e ripreso il residuo con acqua debolmente alcoolica e acidulata per HNO_3. Dopo altre 12 ore filtrato, lavato, seccato, calcinato e trovato 0,1116 gr. di AgCl, corrispondenti a 0,02762 gr. di cloro.

II. gr. 0,4640 di sostanza, sciolti in 250 cc. di acqua a b. m.;

aggiunti 20 cc. di $AgNO_3$ e 20 di HNO_3: lasciato in riposo 12 ore, poi filtrato, seccato ecc.; e trovato: 0,1658 di AgCl corrispondenti a 0r. 0,0410 di cloro.

III. gr. 0,1581 di sostanza sciolti in 250 cc. acqua a b. m.; aggiunti 10 cc. di $AgNO_3$ e 10 di HNO_3, indi scaldati sino quasi alla ebullizione per $^1/_2$ ora, filtrato e dopo 12 ore; e trovato: 0,0929 gr. di AgCl corrispondenti a gr. 0,02298 di cloro.

B. *Parafucsina anidra* $(C_{19}H_{18}N_3)Cl$.

I. gr. 0,3696 di sostanza sciolti, *a caldo*, in 300 cc. di acqua; aggiunti 15 cc. di $AgNO_3$ e 25 di HNO_3, poi mantenuto il liquido per $^1/_3$ ora a 60-70°, filtrato dopo 12 ore di riposo; e trovato : 0,1624 gri di AgCl corrispondenti a gr. 0,04016 di cloro.

II. gr. 0,3569 di sostanza, sciolti, *a caldo*, iu 300 cc. di acqua e precipitati con 15 di $AgNO_3$, *senza acidificare*. Scaldato per mezz'ora a b. m., filtrato dopo 12 ore di riposo; e trovato: 0,1545 gr. di AgCl corrispondenti a gr. 0,0382 di cloro.

III. gr. 0,2951 di sostanza sciolti iu 200 cc. di acqua *a caldo*, ed aggiunti 10 di $AgNO_3$ e 10 di HNO_3; riposo per 24 ore e poi filtrato ecc.; e trovato : 0,1295 di AgCl corrispondenti a gr. 0,03202 di cloro.

IV. gr. 0,5609 di sostanza sciolti in 350 cc. di acqua e precipitati con 20 di $AgNO_3$ *a freddo e senza acidificare*; filtrato dopo 24 ore di riposo ecc. e trovato : 0,2435 gr. di AgCl, corrispondenti a gr. 0,06023 di cloro.

V. gr. 0,7474 di sostanza precipitati, *a caldo*, precipitati in soluzione *fortemente acido*, con un eccesso di $AgNO_3$: poi riposo per 24 ore, indi filtrato ecc.; e trovato : gr. 0,3263 di AgCl corrispondenti a gr. 0,0807 di cloro.

C. *Parafucsina anidra* sciolta *a caldo* in acqua, decomposta con idrato sodico, e nel filtrato determinato il cloro col metodo solito,

VI. gr. 0,2097 di sostanza dettero gr. 0,0931 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,02283 di cloro.

VII. gr. 0,2717 di sostanza dettero : gr. 0,1198 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,02961 di cloro.

D. *Parafucsina anidra bruciata colla calce*; e poi nel prodotto determinato il cloro al modo ordinario :

VIII. gr. 0,5616 di sostanza dettero : gr 0,2477 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,06127 di cloro.

Calcolando da questi risultati le percentuali di cloro, si trova :

	calcolato per	trovato			
	$(C_{19}H_{18}N_3)Cl+4H_2O$	I.	II.	III.	Media
Cl=	8,96	8,77	8,84	8,90	8,84 %

calcolato per $(C_{19}H_{18}N_3)$	trovato								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Media
Cl=10,96	10,89	10,75	10,85	10,74	10,79	10,86	10,89	10,89	10,83 %

Joduro di pararosanilina $(C_{19}H_{18}N_3)J$.

Questa fucsina non era stata preparata e l'ho ottenuta facilmente sciogliendo a caldo il triammidotrifenilcarbinolo in acido jodidrico diluito.

Il prodotto ottenutone dopo ripetute cristallizzazioni dall' acqua bollente si presenta in forma di polvere cristallina, di color verde giallo a riflessi metallici e splendente.

È poco solubile nell'acqua fredda, un po' più in quella calda; si scioglie facilmente nell'alcool. Cristallizza senza acqua.

All'analisi dette i seguenti risultati :

I. gr. 0,5577 di sostanza sciolti in acqua e precipitati con un eccesso di $AgNO_3$, *a freddo,* in presenza di pochissimo HNO_3 libero, hanno dato 0,3153 gr. di AgJ, corrispondenti a gr. 0,1704 di jodio.

II. gr. 0,4003 di sostanza secca sciolti in acqua e precipitati con un eccesso di $AgNO_3$ in soluzione fortemente acida, hanno dato 0,2269 gr. di AgJ, corrispondenti a gr. 0,1226 di jodio.

In 100 parti si ha :

	calcolato per $(C_{19}H_{18}N_3)J$	trovato	
		I.	II.
J=	30,57	30,55	30,62

Le determinazioni della conducibilità elettrica dettero i risultati seguenti :

$v =$	512	1024
$\mu =$	88,03	90,07

Solfato di pararosanilina $(C_{19}H_{18}N_3)SO_4 + 8H_2O$.

Anche questo sale non era stato preparato e l'ho ottenuto sciogliendo la pararosanilina nell'acido solforico diluito a caldo.

Il prodotto cristallizzato ripetute volte dall' acqua bollente, si presenta in forma di polvere cristallina, di color verde, lucente. Esso è poco solubile nell'acqua fredda, un po' più facilmente nella calda e molto nell'alcool.

Cristallizza con 8 mol. di aq., della quale una parte la perde già nell'essiccatore, e tutta col riscaldamento a 125-130°.

Ecco i risultati della sua analisi :

I. gr. 1,0413 di sostanza, asciugata tra carta, perdettero pel riscaldamento a 120-130°, continuato sino a peso costante, gr. 0,1840 del loro peso.

II. gr. 0,6523 di sostanza perdettero nelle medesime condizioni, gr. 0,1154 del loro peso.

III. gr. 0,3198 di sostanza furono sciolti, *a freddo,* in 500 cc. di acqua leggermente alcoolica; precipitati, *a freddo,* con leggiero eccesso di $BaCl_2$, filtrato dopo 4 giorni di riposo; e trovato: 0,1099 gr. di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,4527 di (SO_4).

IV. gr. 0,6107 di sostanza, sciolti in 300 cc. di acqua acidulata con ClH e precipitato, *a caldo,* con $BaCl_2$, trovato: 0,2130 gr. di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,08778 di (SO_4).

V. gr. 0,3293 di sostanza precipitati con $BaCl_2$, *a caldo, senza acidificare:* poi lasciato in riposo per 24 ore; decantato, ripreso il precipitato con ClH diluito ecc.; e trovato : 0,1151 gr. di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,04743 di (SO_4).

In 100 parti abbiamo dunque :

	calcolato per $(C_{19}H_{18}N_3)_2SO_4+8H_2O$	trovato I.	II.		media
$H_2O =$	17,64	17,67	17,69		17,68
	calcolato per $(C_{19}H_{18}N_3)_2SO_4$	III.	IV.	V.	
$SO_4 =$	14,29	14,17	14,37	14,41	14,32

Ho determinata la conducibilità elettrica di questo sale sciogliendo $^{1}/_{2}$ $(C_{19}H_{18}N_3)_2SO_4$ in v litri di acqua ed ho ottenuto i seguenti numeri:

$v =$	256	512	1024
$\mu =$	83,30	85,12	86,26

Cloridrato di esametilpararosanilina
o violetto in cristalli $(C_{25}H_{30}N_3)Cl$.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2645 di sostanza sciolti in 300 cc. di acqua; aggiunti 20 di $AgNO_3$, *senza acidificare ed a freddo:* lasciati in riposo per 12 ore, poi filtrato ecc., e trovato: 0,0902 gr. di AgCl, corrispondenti a gr. 0,02232 di cloro.

II. gr. 0,2645 di sostanza, sciolti in 100 cc. di acqua, aggiunti 20 di HNO_3 e precipitato, *a freddo*, con 15 cc. di $AgNO_3$; riposo per ore ecc.; e trovato: 0,0907 gr. di AgCl, corrispondenti a gr. 0,02243 di cloro.

III. gr. 0,2645 di sostanza, sciolti in 100 cc. di acqua a b. m., aggiunti 25 cc. di HNO_3 e 25 di $AgNO_3$, filtrato dopo 12 ore di riposo; e trovato: 0,0915 gr. di AgCl, corrispondenti a gr. 0,02263 di cloro.

IV. gr. 0,3599 di sostanza, sciolti in 200 cc. di acqua a b. m., aggiunti 20 cc. di HNO_3 e 15 di $AgNO_3$ e mantenuto per qualche tempo ancora a b. m.; indi, riposo per 12 ore, filtrato o trovato: 0,1217 gr. di AgCl, corrispondenti a gr. 0,03009 di cloro.

Si ha, quindi, in 100 parti:

	calcolato $(C_{25}H_{30}N_3 . Cl)$	I.	II.	III.	IV.	media
Cl=	8,68	8,42	8,47	8,55	8,43	8,47

Solfato di tetraetildiparammidotrifeniloarbinolo
o verde brillante $(C_{27}H_{33}N_2)SO_4H$

L'ho riottenuto da un campione commerciale, abbastanza puro, da cui ho precipitata la base per aggiunta di ammoniaca, e questa

base colorante ripresa con acqua solforica, cristallizzando poi il prodotto ripetute volte dall'acqua bollente.

Era, così preparato, una polvere di color giallo d'oro, brillantissima facilmente solubile in acqua con bellissimo color verde.

Ecco i risultati delle determinazioni di acido solforico fatte:

I. gr. 0,8023 di sostanza seccata a 120° e precipitata, *a caldo,* in soluzione debolissimamente acida per acido cloridrico, dettero: 0,3924 gr. di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,1617 di (SO_4).

II. gr. 0,7620 di sostanza seccata a 120° e precipitata, a liquido *bollente* e *fortemente acido,* dettero: 0,3720 gr. di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,1533 di (SO_4).

E quindi, in 100 parti si ha:

	calcolato per $(C_{27}H_{33}N_3)SO_4H$	trovato	
SO_4=	19,92	20,15	20,10

Tutte questo determinazioni, conducono, dunque, ad un medesimo risultato, il quale, è, come doveva prevedersi, conforme al comportamento elettrolitico dello fucsine.

I radicali acidi che stanno congiunti alle basi coloranti per formare lo fucsine, si comportano nelle soluzioni acquose di queste, riguardo ai loro reattivi caratteristici, perfettamente nello stesso modo che nelle soluzioni dei sali minerali ordinari.

Per tutte le diverse fucsine da me sperimentate e nelle più variate condizioni di ricerca nelle quali ho operato, sempre, è stata constatata la *precipitazione quantitativa* dello jone negativo sotto la forma di un sale insolubile. Nelle soluzioni acquose delle fucsine esistono, quindi, il cloro, l'jodio, il (SO_4) ecc. allo stato jonico.

È, dunque, legittimo di affermare che le fucsine sono dei sali, perchè anche chimicamente esse manifestano le proprietà più caratteristiche dei sali; nel mentre che mancano, invece, di quelle degli eteri.

II. Su di alcuni sali doppi della rosanilina.

H. Müller [1] facendo agire il cianuro potassico sui sali di pa-

[1] H. Müller, Zeitschrift f. Chemie 1866, 2.

rarosanilina, ha ottenuta la idrocianoparosanilina: $NC-C\equiv(C_6H_4.NH_2)_3$, nella quale indubbiamente il gruppo CN si trova attaccato al carbonio metanico, perchè diazotandola si può trasformare nel carbonile dell'acido trifenilacetico [1].

L'idrocianopararosanilina è un composto incoloro ed insolubile: non è quindi ammissibile che le fucsine, composti colorati e solubili, possano avere una costituzione analoga alla sua.

Però una dimostrazione decisiva di questo si sarebbe avuta soltanto quando si fosse potuto preparare un cianidrato di pararosanilina colorato e solubile corrispondente, nello sue proprietà, al cloridrato di pararosanilina.

A questo intento mi sono perciò adoperato: e sebbene coi tentativi fatti non abbia raggiunto in modo assoluto lo scopo desiderato, pure essi persuadono che quel cianidrato realmente esiste, almeno sotto la forma di sali doppi; dai quali si può anche isolare, benchè la sua facile alterabilità non consenta di ottenerlo in quello stato di purezza che è necessaria per l'analisi.

Facendo agire il cianuro di bario su di una soluzione di solfato di pararosanilina non si ottiene che il composto di Müller: la soluzione, da prima fortemente colorata, si va via via decolorando, lentamente, fin quasi a divenire incolora. Nè a migliori risultati si arriva facendo agire la pararosaniliua sul cianuro ammonico: si ha svolgimento di ammoniaca, ma nòn avviene formazione del cianidrato colorato. Anche facendo agire sulla base colorante l'acido cianidrico non si giunge che alla idrocianopararosanilina.

I cianuri di alcuni metalli pesanti, e particolarmente il cianuro di mercurio, apparvero subito comportarsi colle fucsine in un modo essenzialmente diverso; perchè, questi cianuri, invece di determinare la separazione della idrocianopararosanilina, formano colle fucsine dei sali doppi colorati e solubili.

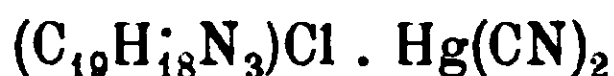
E sono appunto questi sali doppi, che hanno additata la via che poteva condurre alla soluzione della questione.

Azione del cianuro di mercurio sulla parafucsina. — A una soluzione idroalcoolica di 1 mol. di parafucsina portata all'ebullizione

(1) Berichte XXVI, 2221. (1893).

si aggiunge poco più di 1 mol. di cianuro mercurico in polvere. Proseguendo a mantenere il liquido all'ebullizione il cianuro dopo poco si è disciolto completamente, il liquido si è colorato in un rosso ancora più intenso, e dal liquido che si ottiene filtrando si separa per raffreddamento un composto cristallizzato. Ricristallizzando questo dall'acqua alcoolica, si ottiene in aghi sottilissimi e lunghi, di color verde a riflessi gialli metallici, splendenti, poco solubili nell'acqua fredda, abbastanza però in quella calda.

Le analisi di questo composto condussero alla formula:

$$(C_{19}H_{18}N_3)Cl \, . \, Hg(CN)_2$$

I. gr. 0,3390 di sostanza dettero gr. 0,1365 di HgS, corrispondenti a 0,11770 di Hg.

II. gr. 0,2644 di sostanza dettero gr. 0,1068 di HgS, corrispondenti a 0,09198 di Hg.

III. gr. 0,2407 di sostanza dettero gr. 0,0972 di HgS, corrispondenti a 0,08380 di Hg [1].

E in 100 parti:

	calcolato per $(C_{19}H_{18}N_3)Cl \, . \, Hg(CN)_2$	trovato I.	II.	III.
Hg=	34,77	34,79	34,79	34,80

Azione del cloruro di mercurio sulla parafucsina. — Quest'azione fu studiata per vedere se col cloruro mercurico si otteneva un composto analogo al precedente. E di fatto così è; e si ottiene, facilmente, operando nelle medesime condizioni, col cloruro mercurico un prodotto che, ricristallizzato dall'acqua bollente leggermente alcoolica si presenta sotto la forma di una polvere cristallina, di color verde brillante: nel mentre che dall'alcool cristallizza in tavolette sottili, verdi, lucenti.

È un composto poco solubile nell'acqua fredda, che colora leggermente in roseo; che nell'acqua calda si scioglie più facilmente, dando un liquido di color rosso-fucsina cupissimo; e che, addizio-

[1] Il solfuro di mercurio veniva raccolto entro un crogiolino di Goock tarato, poi si seccava di nuovo a 100°. Si possono con tal metodo fare molte determinazioni, in poco tempo e con la massima esattezza.

nato di qualche goccia di acido cloridrico o solforico diluito diviene giallo, riprendendo però il suo color rosso quando si diluisca con molta acqua.

Le analisi fatte hanno dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,4017 di sostanza dettero gr. 0,1669 di HgS, corrispondenti a 0,1352 di Hg.

II. gr. 0,2247 di sostanza dettero gr. 0,0874 di HgS, corrispondenti a 0,0753 di Hg.

III. gr. 0,4407 di sostanza vennero decomposti, a caldo, con un leggero eccesso d'idrato sodico: nel filtrato fu determinato il cloro come d'ordinario; e dettero: gr. 0,3124 di AgCl, corrispondenti a 0,05062 di cloro.

IV. gr. 0,2824 di sostanza, trattati alla stessa maniera, dettero: gr. 0,2047 di AgCl, corrispondenti a 0,05062 di cloro.

E, quindi, in 100 parti abbiamo:

	calcolato per $(C_{19}H_{18}N_3)Cl \cdot HgCl_2$	trovato I.	II.	III.	IV.
Hg =	33,70	33,65	33,52	—	—
Cl =	17,87	—	—	17,52	17,93

Azione dell' acido cianidrico sulla pararosanilina in presenza di cianuro di mercurio. — Se si fa passare una corrente di acido cianidrico gassoso [1] su di un miscuglio di cianuro di mercurio e di pararosanilina nell'alcool metilico, quando si mantenga la temperatura poco al di sopra di zero, si vede che l'alcool va mano mano colorandosi di un rosso fucsina sempre più cupo. Dopo qualche ora quasi tutto è disciolto. Allora si filtra; e dal filtrato si depongono cristalli di aspetto assai simile a quello dei sali doppi precedentemente descritti.

Il cianuro di mercurio, in queste condizioni, pare possa formare col cianidrato di pararosanilina colorato due doppi sali di composizione diversa:

$$(C_{19}H_{18}N_3)CN \cdot Hg(CN)_2 \quad o \quad 2(C_{19}H_{18}N_3 \cdot CN) \cdot Hg(CN)_2$$

[1] La corrente di acido cianidrico fu ottenuta facendo agire l'acido solforico (2 d'acido per 1 p. di acqua) sul cianuro potassico fuso, posti in un apparecchio di Kipp ordinario. Si otteneva così una corrente abbondante, che poteva continuare per parecchie ore di seguito.

il primo dei quali, che potei però ottenere puro una sola volta, si presenta in belle scagliette verdi, dotate di riflessi rosso-bronzo; le quali dettero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2011 di sostanza dettero 0,0821 di HgS, corrispondenti a 0,007078 di Hg.

Ed in 100 parti:

	calcolato per $Hg(CN)_2 . (C_{19}H_{18}N_3)CN$	trovato
Hg	35,35	35,20

Il composto, invece, che costantemente si forma è l'altro, quello corrispondente alla formula: $Hg(CN)_2 . 2(C_{19}H_{18}N_3)CN$. I cristalli che di lui si depositano pei primi sono i più puri. Se ne possono ottenere anche per evaporazione eseguita a debole calore, o meglio dalla evaporazione spontanea delle acque madri.

Il sale puro si presenta in forma di polvere cristallina di un color verde un po' rassegnante (specialmente quando i cristalli furono lavati ripetute volte con acqua fredda), poco solubile a freddo nell'acqua, facilmente nell'alcool.

Le soluzioni alcooliche, come pure quelle acquose, hanno colore identico a quello delle soluzioni corrispondenti degli altri sali di fucsina.

All'analisi di questo sale hanno dato i risultati seguenti:

I. gr. 0,2751 di sostanza dettero 39 cc. di azoto, misurati a 759 mm. e a 23°, corrispondenti a 0,0439 gr. di azoto.

II. gr. 0,2510 di sostanza dettero gr. 0,0764 di HgS, corrispondenti a 0,06585 di Hg [1].

II. gr. 0,3909 di sostanza dettero gr. 0,1039 di HgS, corrispondenti a 0,08956 di Hg.

IV. gr. 0,3747 di sostanza dettero gr. 0,0981 di HgS, corrispondenti a 0,08457 di Hg.

V. gr. 0,6626 di sostanza dettero gr. 0,1842 di HgS, corrispondenti a 0,15076 di Hg.

VI. gr. 0,2814 di sostanza dettero gr. 0,0747 di HgS, corrispondenti a 0,06440 di Hg.

[1] Le determinazioni di mercurio le ho fatte con campioni del sale di differenti preparazioni.

E, quindi, su 100 parti abbiamo :

calcolato per $Hg(CN)_2.2(C_{19}H_{18}N_3)CN$	trovato I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
N =15,93	15,96	—	—	—	—	—
Hg=22,78	—	22,49	22,91	22,57	22,75	22,89

Questi due cianuri doppi si scompongono per azione dell' acqua bollente, dando luogo alla separazione di un composto bianco insolubile che ha i caratteri della idrocianopararosonalina di Müller.

Ma, se la idrocianopararosanilina si fa agire allo stesso modo col cianuro di mercurio, non si ottengono sali doppi : ciò che dimostra, che il cianidrato di pararosanilina tende a trasformarsi ed assumere la forma più stabile rappresentata dal composto di Müller, il quale deve naturalmente avere una costituzione diversa da quella che hanno i sali di pararosanilina, poichè esso non può dare i sali sopra descritti.

Cianidrato di pararosanilina. — Quando i due cianuri doppi si sciolgono nell' alcool e nella soluzione si fa passare una corrente d'idrogeno solforato, si forma solfuro di mercurio, ma la colorazione del liquido non scema affatto.

Se si filtra, dopo che tutto il sale doppio è scomposto ed il mercurio è precipitato allo stato di solfuro, ed il filtrato si fa evaporare nel vuoto, alla temperatura ordinaria, si ottiene un residuo formato di polvere e croste non bene e nettamente cristallizzato, però dotato di un bel colore verde dorato e splendente come le altre fucsine, poco ma pure solubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool con cui dà soluzioni di intenso color rosso fucsina.

Questa materia colorante, che ha i caratteri delle fucsine, contiene cianogeno allo stato di gruppo salificante e precipitabile con nitrato d'argento; non contiene altro radicale acido; e siccome il suo gruppo basico è la pararosanilina, così tutto induce a credere che esso sia il ricercato cianidrato di pararosanilina isomero della idrocianopararosanilina di Müller. Però il prodotto che così si ottiene, contiene sempre una parte più o meno grande del suo isomero più stabile e nel quale va mano mano trasformandosi quando si tenta di purificarlo per cristallizzazione. E, perciò, le analisi che di lui ho fatte, hanno sempre dato un tenore di acido cianidrico preci-

pitabile, col nitrato d'argento, minore di parecchie unità per cento del calcolato.

Malgrado che un tale risultato sia tale da non consentire di dichiarare l'assoluta esistenza del cianidrato di pararosanilina colorato, avente le proprietà caratteristiche dei sali della medesima base, pure esso rende molto verosimile la sua esistenza.

Azione dell' acido cianidrico sulla pararosanilina in presenza di cloruro mercurico. — Per completare la serie dei sali doppi, ho voluto preparare anche quello che dà il cloruro mercurico con cianidrato di pararosanilina; e ciò seguendo il metodo usato per avere i cianuri doppi, salvo ad impiegare il cloruro invece del cianuro mercurico.

Il sale doppio che ne ho ottenuto corrisponde alla formula: $HgCl_2 . (C_{19}H_{18}N_3)CN$: è un sale più stabile che non i cianuri doppi: si può bene purificare, senza che punto si alteri, con lavaggi all'acqua; e cristallizzato dall'acqua alcoolica si presenta in cristalli lanceolati, taluni lunghi fino a più millimetri, di color verde cantaride e dotati di grande splendore.

Anch'essi sono poco e lentamente solubili nell'acqua fredda, un po' più nella calda e facilmente nell'alcool.

All'analisi dettero i risultati seguenti:

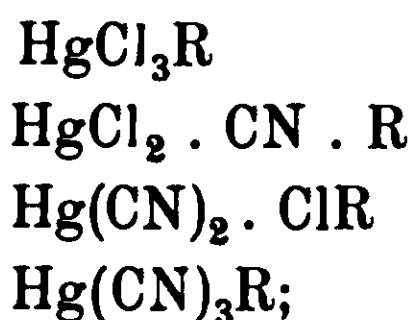
I. gr. 0,3442 di sostanza dettero gr. 0,1380 di HgS, corrispondenti a 0,11896 di Hg.

II. gr. 0,2821 di sostanza dettero gr. 0,1199 di HgS, corrispondenti a 0,9648 di Hg.

E in 100 parti:

	calcolato per $(HgCl_2) . (C_{19}H_{18}N_3)CN$	trovato I.	trovato II.
Hg=	34,22	34,56	34,20

I sali doppi di mercurio e pararosanilina descritti in questa nota formano, dunque, una serie completa, nella quale, partendo dal cloruro doppio, il cloro si va atomo ad atomo sostituendo col gruppo CN:

$$HgCl_3R$$
$$HgCl_2 . CN . R$$
$$Hg(CN)_2 . ClR$$
$$Hg(CN)_3R;$$

ove R rappresenta il radicale della pararosanilina $(C_{19}H_{18}N_3)'$; e solo sta il salè :

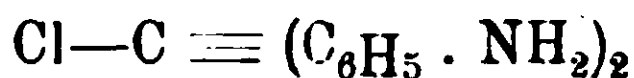
$$Hg(CN)_4R_2$$

Tutti questi sali doppi che contengono Cl e CN in proporzioni variate, hanno poi proprietà che sono identiche, tanto se presi allo stato solido, quanto se considerati allo stato di soluzione. E di più il colore delle soluzioni corrisponde a quello delle soluzioni dei sali semplici di pararosanilina. Essi, dunque, devono contenere il medesimo jone colorato unito ora al cloro, ora al cianogeno.

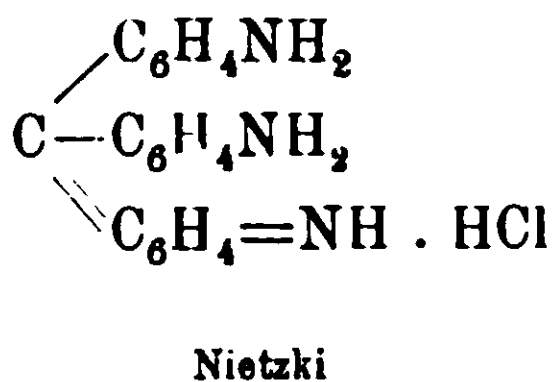
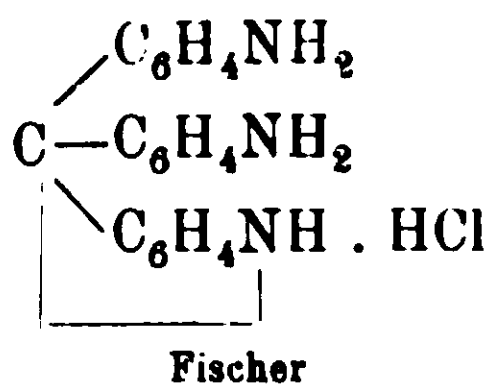
Riassumendo ora i risultati delle mie esperienze, dirò che esse dimostrano che le fucsine in generale, ed in particolare la pararosanilina, si comportano non solo nella conducibità elettrica, ma anche in faccia ai reattivi tipici come dei veri e propri sali, dai quali il radicale acido si precipita completamente e nelle medesime condizioni, nelle quali si precipita nei sali minerali ordinari.

La formazione dei sali doppi, contenenti come radicale acido soltanto il cianogeno, dimostra che in certe condizioni esiste realmente un cianidrato colorato di pararosanilina, nel quale il gruppo cianogeno deve trovarsi in condizioni differenti da quelle nettamente determinate in cui si trova nella idrocianopararosanilina di Müller.

Se si vuole ora anche considerare quali delle formule che si sono date per rappresentare la costituzione delle fucsine, e particolarmente della parafucsina, concordino coi fatti trovati, chiaro appare come si sia indotti ad escludere subito la formula proposta dal Rosenstiehl :

$$Cl-C \equiv (C_6H_5 \,.\, NH_2)_2$$

nel mentre che le formule di Fischer e di Nietzki :

$$C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH \,.\, HCl \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4{=}NH \,.\, HCl \end{cases}$$

Fischer — Nietzki

sono in perfetto accordo col comportamento trovato. Esse espimono

infatti, che le fucsine sono dei sali, esse possono spiegare la isomeria che presentano la idrocianopararosanilina incolora ed il cianidrato colorato di pararosanilina.

Roma. Istituto Chimico della R. Università. Giugno 1895.

La ricerca dei cromati e degli arseniti nell'analisi qualitativa;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 29 giugno 1895*).

Nell'indirizzare i giovani nell'analisi qualitativa ho potuto riscontrare che uno dei punti più imbarazzanti è la ricerca dei cromati e degli arseniti quando sono presenti ambedue.

Non poche volte mi sono maravigliato nel vedere perdere nelle comuni esercitazioni e l'acido arsenioso e l'acido cromico e qualche volta tutti e due; sui primi, giudicando un simile fatto come una dipendenza di una cattiva condotta chimica da parte dei giovani, mi detti a sorvegliare con maggiore acutezza l'operato degli allievi e mi risultò invece che dando la medesima soluzione ([1]) per diversi anni a giovani che di mano in mano frequentavano questo istituto tutti quanti commettevano la stessa perdita o dell'uno o dell'altro o di tutti e due gli acidi in questione.

Allora credetti utile di sottoporre la cosa ad un esame severo e preparai tre soluzioni di arsenito di potassio e di cromato di potassio in preparazioni differenti.

La prima che chiameremo A è una soluzione 3 decimo normale di arsenito di potassio mescolata con un volume uguale di una soluzione dipendentemente di cromato potassico.

La seconda che chiameremo B è una mescolanza a volumi uguali

([1]) In apposito registro tenendo conto di tutte le mescolanze fatte e dei risaltati dei giovani che le hanuo eseguite, ho in animo dopo alcuni anni di faro una statistica da cui credo verrà qualche beneficio all'analisi qualitativa, e se tutti, stando alla direzione di pratiche esercitazioni, eseguissero questo mio modesto proposito la scienza molto guadagnerebbe.

di due soluzioni equimolecolari di arsenito potassico e cromato potassico.

La terza che chiameremo C è una mescolanza a volumi uguali di una soluzione doppia decimonormale di arsenito potassico e di una soluzione 3 decimonormale di cromato di potassio.

Sottoposto all' analisi secondo i metodi che in generale si trovano tra le mani dei giovani che si dedicano alle ricerche chimiche ho potuto osservare che nella prima soluzione si perde tutto l'acido cromico e parte dell'acido arsenioso; nella seconda si perdono tutti e due e nella terza si perde tutto l' acido arsenioso e parte dell' acido cromico. Questo risultato inaspettato (perchè abituati a giudicare le cose così superficialmente) è una conseguenza diretta dei metodi che si seguono per ricercare tali acidi ed è singolare che fino adesso non si sia preveduto un simile inconveniente.

Non sto a descrivere i metodi, per la ricerca dei cromati e degli arseniti come si trovano esposti nei diversi trattati di chimica analitica [1] e nei varii opuscoli che circolano nei laboratorii delle università italiane e straniere, giacchè su per giù hanno tutti la stessa base e quindi il medesimo vizio.

Difatti in generale si raccomanda di prendere la sostanza e fonderla o bollirla con carbonato sodico, così tutti gli arseniti e tutti i cromati per doppia scomposizione passano in soluzione come arsenito sodico e cromato sodico e i metalli che solidificavano tali acidi restano indietro o come idrati o come carbonati insolubili. (Ed è in questo punto che succedo l' inconveniente). Si filtra, si neutralizza il liquido e si tratta con nitrato d' argento che precipita l'arsenito e il cromato d' argento; tale precipitato si scioglie nell' acido nitrico diluito, si fa evaporare fino a secco e vi si ricerca l'arsenico e il cromo coi metodi comuni, cioè o ripigliando il residuo con cloruro sodico e nel filtrato precipitare l' arsenico

[1] Traité complet de chimie analytique par M. H. Rose.
„ d'analyse chimique qualitative par R. Fresenius.
Tavole di chimica analitica di Fileti.
„ „ „ qualitativa di P. Spica.
Leitfaden für die qualitative chemischeu Analyso von Städeler und Kolbe.
Tafeln zur qualitativen chèmischeu Analyse von H· Will.
Precetti di analisi chimica qualitativa di P. Tassinari e U. Antony.
Einfuhrung in das studium der qualitativen chemischen Analyse von C. Friedheim.

come solfuro e dal liquido separato da questo precipitato (se si forma) dopo scacciamento dell'idrogeno solforato ricercare il cromo, ammoniaca e cloruro ammonico, oppure riprendere il residuo di arsenito e cromato d'argento con cloruro di calcio. " *Con ciò il cromato d'argento passa a cromato di calcio solubile. Anche l'arseniato di argento in parte si converte in arseniato di calcio; ma questo non essendo solubile non passa nella soluzione. Si filtra. Al filtrato che è giallo se contiene molto cromato, si aggiunge acido acetico e qualche goccia di acetato di piombo, che il cromato calcico fa cromato di piombo giallo, insolubile* [1] ".

L'inconveniente però è quello di non avere osservato come si comportino gli arseniti solubili coi cromati pure solubili in reazione alcalina e a caldo.

L'arsenito di sodio o di potassio fatto bollire con un cromato alcalino agisce come sempre riducendo e così il cromato passa a sale di cromo, mentre si forma l'arseniato, il quale alla sua volta reagisce sul sale di cromo dando luogo all'arseniato di cromo insolubile nell'acqua e nei liquidi alcalini.

E che in realtà è così lo dimostrano le esperienze eseguite. Facendo bollire la soluzione A, cui fu aggiunto un po' di carbonato di sodio, da gialla immediatamente diviene verde smeraldo e col riposo lentamente deposita un precipitato verde chiaro, il quale poi apparisce subitamente e in abbondanza quando si neutralizza il liquido con un acido qualunque. Questo precipitato è l'arseniato di cromo. Filtro, e nel liquido filtrato non esiste acido cromico, vi si trova solo una parte dell'acido arsenioso.

Ripeto la medesima esperienza colla soluzione B; si forma il medesimo precipitato di arseniato di cromo; ma nel liquido filtrato non esiste più nè acido cromico, nè acido arsenioso.

La soluzione C dà pure, come la A e la B, un precipitato di arseniato di cromo; ma nel liquido filtrato vi si trova solamente una parte dell'acido cromico.

Sarebbe facile rappresentare con tre equazioni quanto qui succede, ma tali equazioni sarebbero teoriche e perciò mi riserbo di stabilirle quando avrò seguiti i processi accennati coll'aiuto della investigazione quantitativa.

Esiste ancora un altro fatto.

[1] Precetti di analisi chimica qualitativa di P. Tassinari e U. Antony. Anno 1893, pag. 284.

Se si scioglie nell'acido nitrico diluito una mescolanza di arsenito e di cromato di argento negli stessi rapporti molecolari delle tre soluzioni esaminate, e poi facciamo evaporare e analizziamo il residuo si vede, che nel primo caso, si forma una mescolanza di arseniato di cromo e di arseniato d'argento e di nitrato d'argento.

Nel secondo caso un precipitato verde, arseniato di cromo, e nitrato di argento.

Nel terzo caso una mescolanza di arseniato di cromo, di cromato di argento e di nitrato d'argento. A queste seconde reazioni dell'arsenito di argento sul cromato di argento ci sono pervenuto studiando le tre soluzioni sopraindicate.

Difatti, quando l'arsenito non ha avuto tempo dl ridurre il cromato in soluzione alcalina e viceversa il cromato non ha potuto ossidare tutto l'acido arsenioso; allora il liquido filtrato contiene sempre e del cromato e dell'arsenito e si può col nitrato d'argento precipitare i relativi sali, i quali dopo che sono disciolti in acido nitrico diluito durante l'evaporazione danno luogo alle indicate reazioni, giacchè nel residuo si trova sempre una mescolanza di arseniato di cromo, d'arseniato d'argento e di nitrato d'argento o di arseniato di cromo e nitrato d'argento, o infine d'arseniato di cromo di cromato d'argento e nitrato d'argento.

L'arseniato di cromo non è decomposto dal cloruro di calcio.

Conclusione.

Dalle ragioni ed esperienze sovraindicate risulta che la ricerca degli arseniti e dei cromati coi metodi sinora seguiti non è possibile; ben inteso quando si trovano tutti e due, e sempre si perda una data quantità dell'uno e dell'altro e se le mescolanze sono fatte in modo da contenere in peso quantità equimolecolari di cromati e di arseniti da poter reagire tra loro per formare esattamente l'arseniato di cromo, la perdita è totale per ambedue gli acidi. Quanto prima su tale argomento intendo riferire sia i risultati quantitativi, come pure una via per la ricerca di tali acidi nell'analisi qualitativa.

Pisa. Dal Laboratorio del Prof. Schiff. 1895.

Sulla dispersione rotatoria della nicotina e dei suoi sali;

nota di G. GENNARI.

(Giunta il 5 luglio 1895).

In un precedente lavoro venne studiata dal prof. Nasini e da me la dispersione rotatoria dell'acido malico [1] in soluzione, e si trovò che la concentrazione, oltre che modificare il potere rotatorio specifico tanto da farlo passare da positivo a negativo, modifica ed in modo assai profondo la dispersione dell' acido libero ed in modo meno energico quella dei sali; e si finì per ammettere quale causa perturbatrice una azione specialo del solvente che non è la dissociazione elettrolitica vera e propria, ma un'azione quasi preparatoria alla dissociazione, la quale non farebbe che disturbare la dissimetria delle molecole. Per i sali si osservò che le anomalie nella dispersione spariscono solo nelle soluzioni diluite, quando cioè la molecola sarebbe dissociata, risultato questo che sarebbe differente da quelli che trovarono Krecke e Rimbach, tanto in soluzione concentrata che diluita. Si osservò pure che nei passaggi dai valori positivi ai valori negativi non si aveva lo zero per tutti i colori simultaneamente, ma sempre per uno solo.

Ora mi è sembrato interessante lo studiare la dispersione rotatoria della nicotina pura ed in soluzione in vari solventi, per vedere se, quando il solvente esercita un'azione più o meno energica sul suo potere rotatorio specifico, esercita anche un' azione simile sulla dispersione.

Così pure ho stimato utile l' esaminare la dispersione rotatoria dei suoi sali ed in ispecie quella dell'acetato, il quale, come è noto, si comporta in modo differente, secondo che è in soluzione concentrata o diluita; nell'un caso è levogiro, nell'altro è destrogiro. Specialmente studiai ciò che avveniva nelle vicinanze del cambiamento di segno, supponendo che anche qui si verificassero gli stessi fenomeni che succedono nel cambiamento di segno dell' acido malico. E realmente così avviene.

La nicotina impiegata proveniva alla fabbrica Merck e venne

[1] Gazz. chim. 1895, I, pag. 417.

purificata con cura seguendo le indicazioni date dal Landolt (¹).

I sali furono preparati neutralizzando colla quantità calcolata di acido una soluzione titolata di nicotina; le titolazioni vennero fatte con acido cloridrico decinormale. L'acetato in soluzione molto concentrata venne preparato partendo dal miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina, aggiungendo una quantità pesata di acqua.

Per le misure polarimetriche mi servii dello stesso apparecchio e degli stessi filtraraggi adoperati nelle determinazioni eseguite sulle soluzioni di acido malico e descritti in quella Memoria; le soluzioni ben si capisce furono rinnovate e controllate con una soluzione di zucchero di canna che mi dette i valori normali

4 1,27 1,60 1,93 2,32

Le determinazioni furono fatte a 20° in tubi da 50 e 100 mm.: i pesi specifici si sono riferiti all'acqua a 4° e le pesate sono ridotte al vuoto.

I risultati delle esperienze si trovano riuniti nelle seguenti tabelle. Di talune soluzioni dell' acetato di nicotina dò solamente i valori delle deviazioni avute per poter calcolare i coefficienti di dispersione essendo che i valori specifici che si otterrebbero calcolandoli in funzione della concentrazione sarebbero poco attendibili stante la difficoltà nello stabilire la concentrazione stessa e perchè noi non sappiamo la quantità di nicotina e di acido non combinato e la quantità di acetato formato.

	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
Nicotina pura					
$d_4^{20} = 1,01071$	—123,37	—162,84	—209,78	—250,71	—317,79
Soluzioni acquose di nicotina					
p=66,902 d_4^{20}=1,04146 c=69,675	— 70,52	— 94,61	—121,62	—146,42	—178,11
p=34,395 d_4^{20}=1,02325 c=35,194	— 59,49	— 80,18	—103,31	—126,73	—160,25

(¹) Landolt, " Das optische Drehungsvermögen ", pag. 68.

	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{bd}$
Soluzione di nicotina in benzolo					
$p=20,100$ $d_4^{20}=0,90207$ $c=18,131$	−118,80	−159,40	−210,32	−229,39	—
Soluzione di nicotina in alcool etilico					
$p=10,670$ $d_4^{20}=0,81199$ $c=8,6639$	−104,47	−140,81	−178,78	−210,28	−280,47
Soluzioni di nicotina in alcool metilico					
$p=18,96$ $d_4^{20}=0,83358$ $c=15,804$	− 99,46	−131,61	−170,67	−206,65	−266,10
$p=9,760$ $d_4^{20}=0,81226$ $c=7,9276$	− 98.23	−130,43	−167,67	−205,80	−248,60
Solfato di nicotina					
$p=45,437$ $d_4^{20}=1,13100$ $c=51,389$	+ 13,07	+ 16,54	+ 20,51	+ 23,00	+ 25,87
$p=35,243$ $d_4^{20}=1,09912$ $c=38,732$	+ 12,49	+ 16,00	+ 19,46	+ 22,48	+ 24,90
$p=31,460$ $d_4^{20}=1,08958$ $c=34,278$	+ 12,19	+ 15,66	+ 19,20	+ 21,82	+ 24,74
Cloridrato di nicotina					
$p=36,852$ $d_4^{20}=1,06681$ $c=39,814$	+ 15,21	+ 19,62	+ 24,29	+ 27,92	—
$p=18,414$ $d_4^{20}=1,02956$ $c=18,958$	+ 12,13	+ 15,45	+ 18,72	+ 21,88	+ 23,84
Acetato di nicotina					
$p=53,721$ $d_4^{20}=1,08903$ $c=58,503$	+ 16,44	+ 21,36	+ 25,81	+ 29,05	—
$p=44,300$ $d_4^{20}=1,06844$ $c=47,331$	+ 14,30	+ 18,85	+ 22,83	+ 26,57	+ 31,37
$p=26,481$ $d_4^{20}=1,04052$ $c=27,554$	+ 13,21	+ 17,35	+ 21,23	+ 23,98	—
$p=24,276$ $d_4^{20}=1,03792$ $c=25,196$	+ 13,00	+ 16,96	+ 20,40	+ 23,50	+ 25,84
Miscuglio equimolecolare di acido acetico e nicotina					
$d_4^{20}=1,05485$	− 55,68	− 74,18	− 95,22	−120,35	−143,54
Miscuglio equimolecolare più acqua					
1) $p=82,806$ $q=17,194$ $d_4^{20}=1,09229$ $c=90,448$	− 11,79	− 16,00	− 20,27	—	—
2) $p=81,259$ $q=18,741$ $d_4^{20}=1,09648$ $c=89,098$	− 9,20	− 12,57	− 16,83	− 21,99	− 26,68
3) $p=78,866$ $q=21,134$ $d_4^{20}=1,09761$ $c=86,564$	− 4,13	− 5,82	− 8,20	− 10,92	—
4) $p=77,844$ $q=22,156$ $d_4^{20}=1,09933$ $c=85,576$	− 1,70	− 2,73	− 4,39	− 6,63	− 9,93

Miscuglio equimolecolare più acqua		α_{rt}	α_D	α_{gr}	α_{hb}	α_{db}
(¹) 5) $p=77,45$ $q=22,55$ $d_4^{20}=1,09943$	—	— 0,12	— 0,54	— 1,48	— 2,80	— 5,00
6) $p=76,39$ $q=23,61$ $d=1,09960$	—	+ 0,78	+ 0,52	0	— 0,75	—
7) $p=76,30$ $q=23,70$ $d=1,09988$	—	+ 1,36	+ 0,98	+ 0,74	0	— 1,40
8) $p=76,23$ $q=23,77$ $d=1,10349$	—	+ 5,90	+ 7,44	+ 8,85	+ 9,87	—
9) $p=78,100$ 23,900 $d=1,029$[illegible]	—	+ 12,92	+ 16,74	+ 20,72	+ 24,56	+ 28,00

Coefficienti di dispersione.

Nome	p	Segno delle deviazioni	$\frac{[\alpha]_{rt}}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_{hb}}{[\alpha]_{rt}}$	$\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{rt}}$
Niootina pura. .	—	—	1	1,32	1,70	2,03	2,57
Soluz. acquosa .	66,902	—	1	1,34	1,72	2,07	2,52
" "	34,395	—	1	1,34	1,73	2,13	2,69
Soluz. benzolica .	20,100	—	1	1,34	1,70	1,93	—
" alc. etilico	10,670	—	1	1,34	1,71	2,01	2,68
" alc. metil.	18,96	—	1	1,32	1,71	2,07	2,61
" " "	9,760	—	1	1,32	1,70	2,09	2,52
Solfato di nicotina	45,437	+	1	1,26	1,57	1,76	1,98
" "	35,243	+	1	1,28	1,55	1,80	2,00
" "	31,460	+	1	1,28	1,57	1,79	2,02
Cloridrato "	36,852	+	1	1,28	1,59	1,83	—
" "	18,414	+	1	1,27	1,54	1,80	1,96
Acetato "	53,721	+	1	1,29	1,57	1,76	—
" "	44,300	+	1	1,31	1,59	1,85	2,19
" "	26,481	+	1	1,31	1,60	1,81	—
" "	24,276	+	1	1,30	1,57	1,80	1,97

(¹) I valori di α in queste cinque esperienze si riferiscono ad un tubo luogo 100 mm.

Miscuglio equim.	—	—	1	1,33	1,71	2,16	2,58
„ più H_2O	N. 1	—	1	1,35	1,71	—	—
„ „	N. 2	—	1	1,36	1,82	2,39	3,11
„ „	N. 3	—	1	1,40	1,98	2,64	—
„ „	N. 4	—	1	1,60	2,58	3,88	5,84
„ „	N. 5	—	1	4,50	12,33	23,33	41,66
„ „	N. 8	+	1	1,26	1,50	1,67	—
„ „	N. 9	+	1	1,29	1,60	1,90	2;16

Dall'esame delle tabelle, specialmente di quella dei coefficienti, ne risulta che la nicotina in soluzione mantiene intatto il suo coefficiente di dispersione, qualunque sia la natura del solvente e qualunque sia la concentrazione, e che i sali di nicotina hanno un potere rotatorio dispersivo minore di quello della nicotina libera o in soluzione. Quanto all' acetato appare chiaramente che allo stato di miscuglio equimolecolare, senza o con aggiunta di poca acqua, mentre si hanno valori negativi, che riportandosi ai valori che si dovrebbero avere per la nicotina a quella concentrazione, supponendo che non si fosse combinata, non corrisponderebbero, si hanno dei coefficienti di dispersione uguali a quelli della nicotina. Allo stato poi di soluzione più diluita, quando si hanno valori positivi abbastanza grandi si hanno i coefficienti propri degli altri sali. Per le concentrazioni intermedie poi si ha un comportamento speciale e molto interessante; si ha qui una dispersione anomala analoga a quella presentata dalle soluzioni di acido malico, ma entro un limite di concentrazione molto più ristretto. Quanto più ci avviciniamo alle concentrazioni che hanno per un dato colore nna rotazione nulla si vede la dispersione crescere sempre più, mentre le singole deviazioni diminuiscono, finchè siamo arrivati ad nn dato punto come per le soluzioni 6 e 7, in cui abbiamo per un colore nessuna deviazione e per gli altri valori positivi per i meno rifrangibili e valori negativi per i più rifrangibili. Quando tutti i valori sono passati a positivi la dispersione ritorna normale ed è precisamente quella dei sali.

Questo fatto ci fa subito pensare che qui ci troviamo evidentemente

in presenza di due sostanze in soluzione che hanno dispersione differente e precisamente esso sono la nicotina, che non si è ancor combiuata, ed il sale già formato: e con ciò si possono facilmente spiegare tutti i fenomeni anormali di dispersione e il perchè non si abbia potuto avere per tutti i colori una deviazione nulla. Acciocchè questa supposizione fosse dimostrata in modo più evidente ho esperimentato sopra una soluzione di circa il 20 $^0/_0$ di solfato di nicotina, che dava una deviazione di circa 3^0 per uno spessore di 100 mm. e per la luce gialla: a questa ho aggiunto mano a mano delle goccie di nicotina; le deviazioni pei vari colori andavano diminuendo fino a che si avevano degli angoli piccolissimi, poi parte positivi e negativi ed uno nullo ed infine ho avuto una soluzione che dava valori interamente negativi e che aveva la dispersione della nicotina.

Mi pare impossibile immaginare una prova migliore di questa per dimostrare la presenza contemporanea nella soluzione, di nicotina libera e di acetato; e quindi per spiegare la causa della dispersione anomala.

Si ha così una prova nuova in favore della vecchia ipotesi della presenza di due sostanze in soluzione, una levogira e l'altra destrogira, aventi dispersione non perfettamente uguale, ipotesi già invocata dal Biot per spiegare le anomalie nella dispersione dell'acido tartarico.

Padova. Istituto di Chimica generale dolla R. Università. Giugno 1895.

Effetti dell'aggiunta dell'allume sopra la chimica composizione del vino;

ricerche di FAUSTO SESTINI.

(*Giunta il 12 luglio 1895*).

Per quanto si dica e si raccomandi di non aggiungere allume al vino, specialmente in qualche parte della provincia di Pisa, la vecchia e biasimevole pratica dei nostri nonni, che forse potean scusarsi perchè probabilmente non sapevano di far cosa condanna-

bile, non si vuole abbandonare dai nipoti; alcuni dei quali (pur troppo!) si vantano di salvare con essa il vino durante l'estate e di non essere stati mai trovati in colpa dai periti chimici, ai quali era stato sottoposto il loro vino per riconoscere se fosse medicato con allume.

Terminando una memoria stampata, circa 10 anni or sono, col titolo: *Dell'allume aggiunto e dell'allumina naturalmente contenuta nel vino* (¹) io concludeva: " allorquando, adunque, *gl'intrugliatori* di vino si limitano a 30 grammi di allume ad Ett., per il Chimico sarà sempre opera non facile dare responsi sicuri; giacchè con questa dose si supera di ben poco il limite più elevato, che oggi parrebbe si dovesse asservare all'allumina dei vini nostrali; quando, invece essi ricorrano a 50 grammi ad Ett., allora la discriminazione sarà sempre assai facile ".

Dopo il 1885 più volte ho avuto da rispondere alla domanda: " al vino in esame è stato o no aggiunto allume? "; e molte volte non ho potuto rispondere affermativamente, sebbene i sospetti fossero molto ben fondati.

Di recente, poi, mi è avvenuto di ricevere un campione di vino, al quale un proprietario di vigne e di cantine aveva fatto aggiungere un' oncia di allume (30 grammi all' incirca) per ettolitro; e neppure in questo ho potuto trovare quantità maggiore di grammi 0,020 °/₀ di Al^2O^3, che è la cifra ammessa come limite massimo di questo costituente minerale del vino.

Tal fatto, per quanto strano possa parere, si è rinnovato anche altre volte; e per brevità riferirò solamente che in un caso consimile nel vino, che per confessione del proprietario, apertosi meco sinceramente, era stato medicato con la solita dose di allume, non si trovò che gr. 0,004 di allumina; quanta se ne può, cioè, trovare anche in un vino assolutamente genuino. In seguito a ciò era naturale supporre che, se l'aggiunta di 30 gr. di allume per ettolitro di vino dell'annata non rialza in quantità apprezzabile l'allumina naturalmente contenuta, deve dare origine a qualche composto insolubile che elimina l'allumina dal liquido vinoso: e conseguentemente mi vidi impegnato a ricercare che cosa effettivamente avviene

(¹) Studii e ricerche istituite nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Pisa, fascicolo 6°, 1895, pag. 87-94.

quando si fa sciogliere il solfato alluminico-potassico nei nostri vini comuni rossi.

A tale scopo mi procurai tre dei migliori vini rossi da pasto della nostra provincia di assicurata legittimità; uno delle colline prossime a Calci. un altro del Campigliese, ambedue raccolti nel 1893; il terzo delle colline presso Fauglia, della raccolta del 1892. Contraddistinti i tre saggi con le tre lettere A, B, C, posi un litro di ogni vino filtrato per carta in tre vasi della capacità di circa 1010 cc., con tappo smerigliato; aggiunsi ad ognuno 0,300 gr. di allume purificato con due accurate cristallizzazioni, chiusi i vasi e agitai ripetutamente capovolgendoli fino a che tutti i cristallini del sale non furono bene sciolti; ciò che avvenne nel corso di circa 2 ore. Indi, lasciati a sè stessi i tre recipienti ben chiusi in luogo fresco e poco illuminato, si notò che a poco a poco si formava un discreto precipitato biancastro nei vasi A, e C, lievissimo nel vaso B, precipitato che dopo 7 giorni di riposo si raccolse sul filtro tarato, si lavò una volta con acqua contenente 15 % di alcool, poi 5 volte con acqua e 45 % di alcool, e siccome alla sesta lavatura si ebbe liquido neutro e scolorito, si seccò e si pesò il precipitato.

	Precipitato a 100° C		
Da un litro di vino.	A	B	C
Si ebbe con gr. 0,300 di allume . gr.	0,039	0,003	0,090

Con l'analisi qualitativa del precipitato ottenuto nel medesimo modo da altra porzione dei tre vini era stato riconosciuto in esso:

allumina (molta)
acido fosforico (molto)
calce (poca)
tartarato monopotassico
materia colorante (traccie)
solfati (traccie).

Di poi fu determinato nel precipitato dei vini A e B la quantità dell'allumina e dell'acido fosforico, non essendo possibile farlo nel precipitato avuto dal vino C per la sua piccolezza.

Le quantità trovate furon le seguenti :

Nel precipitato del vino	A (gr. 0,039)	C (0,090)
Allumina Al^2O^3 . . .	0,0043	0,0089
Anidride fosforica Ph^2O^5	0,0102	0,0214
	0,0145	0,0333

L'allumina e l'anidride fosforica insieme formano più del terzo delle materie precipitate : l'ossido si trova rispetto all'anidride fosforica presso a poco nella proporzione di un peso molecolare di $Al^2O^3 = 102$ con due pesi molecolari di $Ph^2O^5 = 142 \times 2$; da ciò, come dall' analisi qualitativa, si deve trarre che il fosfato, oltre l'allumina, contiene un'altra base, cioè la calce e forse traccio di magnesia, in modo da formare fosfato alluminico misto, insolubile.

Nei 7 giorni nei quali si tennero in riposo i vini a cui era stato aggiunto l'allume si stabilì con l' analisi chimica la loro composizione; poi raccolto il sedimento formatosi si ripetè l'analisi; e dal confronto delle cifre ottenute prima e dopo (vedasi lo specchio a pag. 261) resultò : 1° che in un vino (B) era molto aumentata l'acidità volatile per incipiente acescenza, e anche negli altri due, non ostante l'aggiunta dell'allume, si notava pure un leggero aumento negli acidi volatili : cosichè *la vantata efficacia dell' allume per salvare i vini dal guastarsi non si è verificata nelle nostre prove, nelle quali si è veduto in tutti e tre i vini nel breve corso di una settimana accrescere l'acidità volatile*, sebbene i vini medesimi fossero stati ben custoditi; 2° i solfati erano naturalmente aumentati a causa del solfato alluminico-potassico che aveva recato seco nel vino gr. 0,1075 di anidride solforica per litro; 3° l'anidride fosforica per lo contrario era diminuita presso a poco di tanto di quanto l'acido fosforico si era trovato a far parte del sedimento di ognuno dei tre vini.

L'aumento dei solfati nella proporzione presso che identica dell'anidride solforica contenuta nell' allume aggiunta al vino, isolatamente non offrirebbe un buon dato per confrontare vini della stessa località, della stessa annata, nello stesso modo preparati, i quali differissero tra loro solamente per essere gli uni medicati,

gli altri non medicati con allume; ma quando con tale aumento di SO^3 si combini una discreta diminuzione dell'acido fosforico allora può condurre a giudicare sicuramente dell'aggiunta dell'allume, abbenchè l'allumina non superi gr. 0,020 per litro; imperocchè abbiamo veduto che buona parte di questo ossido deponesi anche nel corso di una settimana allo stato di fosfato alluminico alcalino-terroso, e perdesi nelle fecce del vino.

		Vino avanti l'esperienza			Vino filtrato 7 giorni dopo l'aggiunta di gr. 0,3 di allume per litro		
		A 1893	B 1893	C 1892	A	B	C
Alcool °/₀ in volume		8,80	10,90	13,40	8,90	9,20	12,60
Acidità	totale come $C^4H^6O^6$ per litro.	6,863	7,538	6,563	6,863	9,300	6,600
	volatile $C^4H^4O^4$ p. litro	0,648	0,690	0,624	0,750	2,910	0,870
	fissa $C^4H^6O^6$ per litro	6,053	6,675	5,783	5,925	5,662	5,513
Estratto per litro		21,320	24,404	24,840	21,430	33,844	24,510
Ceneri per litro		2,410	1,890	2,260	2,381	2,020	2,395
Solfati	come SO^3 per litro .	0,206	0,151	0,192	0,3021	0,256	0,286
	come K^2SO^3 per litro.	0,4485	0,263	0,418	0,658	0,558	0,622
Anidride fosforica per litro . .		0,2066	0,1554	0 3601	0,1906	0,1548	0,3230

Uno dei tre vini, il campione B, non dette che lievissimo sedimento nei primi sette giorni e fu talmente piccolo (gr. 0,003) che non si potè in esso determinare la dose di Al^2O^3 e di Ph^2O^5; ma questo vino conteneva anche meno della metà dell'Ph^2O^5 che trovasi nel vino C, che dette il massimo sedimento (gr. 0,090) e la maggior quantità di fosfato alluminico. Di qui puossi inferire che nei vini che scarseggiano di fosfati deve rimanere disciolta almeno per 8 o 10 giorni la maggior parte dell'ossido d'allumino contenuto nell'allume aggiunto. Ma la formazione del sedimento non si arresta così presto: ed invero, i vini A, B e C, filtrati per carta, dopo il riposo di un altro mese, produssero nuovo precipitato, che

pesò gr. 0 015 per il campione A, e gr. 0,004 per il campione C: la composizione chimica del precipitato fu con prove qualitative riconosciuta eguale a quella del precipitato formatasi nei primi sette giorni.

Il vino B nel mese di riposo diventò aceto, sebbene in vaso chiuso con tappo smerigliato e pochissima aria: ciò che conferma che con 30 gr. di allume per ettolitro un vino disposto ad inacidire non si salva dal guastarsi del tutto.

In conclusione i vini ai quali venne aggiunto allume, sia pure nella piccola quantità usato dal meno indiscreto manipolatore, depositano subito sedimento contenente discreta parte di allumina; eppoi adagio adagio vanno depositando altre porzioni del sesquiossido che hanno ricevuto allo stato di solfato alluminico-potassico, e nello stesso tempo perdono una corrispondente quantità di acido fosforico: cioè di un elemento importante delle bevande alimentari, mentre acquistano dose non indifferente di acido solforico, di cui i nostri vini non difettano mai.

Come si vede l'aggiunta dell'allume porta un tale cambiamento nella composizione del vino, che sta tutto a svantaggio delle sue buone qualità, non solo per le sostanze minerali accresciute, quanto per i sedimenti dei quali determina la formazione.

Su questi sedimenti, che debbono trovarsi in quantità nei vasi vinarii nei quali il vino medicato con allume sono conservati, nel caso di indagini peritiche conviene sia concentrata l'attenzione del Chimico; *imperocchè abbiamo veduto che in essi la somma dell'acido fosforico e dell'allumina giunge ad un buon terzo del peso totale del sedimento stesso: ciò che costituisce una differenza notevolissima da ciò che si verifica nel sedimento ordinario dei vini; in cui l'allumina e l'acido fosforico insieme riuniti non giungono che rarissimamente ad uno per ogni 100 parti* „.

Per tutte queste ragioni mi pare che ora si possa con maggiore fiducia che per lo addietro affrontare la discriminazione dell'adulteramento del vino anche con piccole dosi di allume; e si debba perseguitare con ogni impegno la cattiva pratica cho molti hanno potuto fino ad ora seguire impunemente, con la speranza per parte nostra che quando la giustizia abbia rimunerato conforme il merito loro alcuni che vendono vino alluminato, debba escire la voglia a tutti gli altri di seguitare a praticarla.

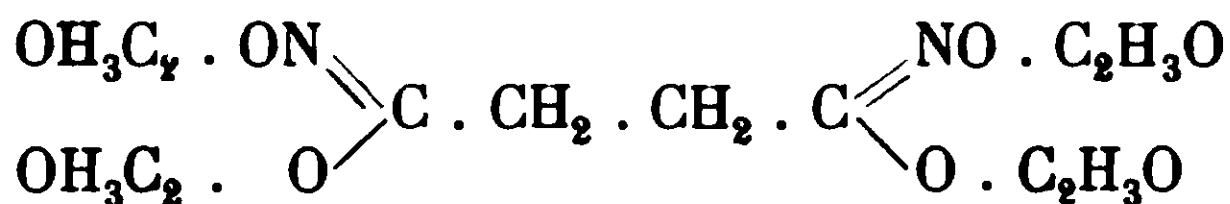
Pisa. Laboratorio di Chimica Agraria.

Azione della idrossilamina sull'etere succinico;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 12 luglio 1895*).

Nella mia recente nota intorno all' azione della idrossilamina euil' anidride succinica dissi che mi asteneva, avuto riguardo ad una nota preliminare di Hantzsch ([1]), dallo estendere i miei studii all'etere succinico. Ora nel N. 7 del Berichte di quest'anno trovo la annunciata memoria di Hantzsch ed Urbahn ([2]), nella quale gli autori riferiscono di non aver potuto ottenere l'acido succindiidrossamico allo stato di purezza, ma ne descrivino un derivato tetracetilico

$$\begin{array}{l} OH_3C_2\,.\,ON \\ OH_3C_2\,.\,\;O \end{array}\!\!>\!C\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C\!<\!\!\begin{array}{l} NO\,.\,C_2H_3O \\ O\,.\,C_2H_3O \end{array}$$

preparato con uno dei due metodi seguenti :

Etere succinico e cloridrato di idrossilamina in parti uguali vengono agitati con soluzione concentrata di idrato sodico, sino ad avere una soluzione limpida. Por aggiunta di acetato di rame formasi un precipitato fioccoso, che viene lavato e decomposto con idrogeno solforato. Il liquido reso alcalino con ammoniaca viene svaporato a consistenza sciropposa e quindi addizionato di anidride acetica; dopo qualche tempo cristallizza abbondante il derivato acetilico.

Col secondo metodo gli autori tanno agire sul miscuglio dell'etere e del cloridrato la ammoniaca, evitando di metterne un eccesso e raffreddando bene. La maggior parte del cloruro ammonico formatosi viene precipitato con alcool, il filtrato svaporato a consistenza di sciroppo dà con anidride acetica il derivato acetilico.

In base alle analisi gli autori ritengono questo composto come il derivato tetracetilico dell'acido succindiidrossamico corrispondente alla formula scritta sopra; lo descrivono come una sostanza che cristallizza in begli aghi fondenti a 130^0, appena solubile nell'etere,

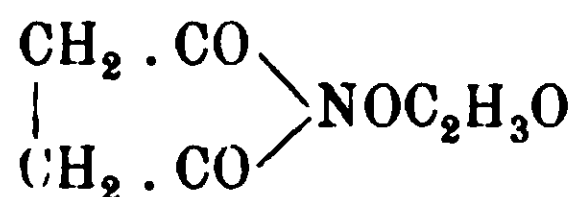
([1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 799.

([2]) Ibid. XXVIII, 753.

poco nell'alcool e nell'acqua a freddo, abbastanza a caldo, che non dà reazione colorata col percloruro di ferro, neppure dopo ebollizione con acqua, che si decompone però per opera degli alcali, poichè le soluzioni così ottenute dopo neutralizzate si colorano in violetto col percloruro. Da questo composto gli autori non poterono ottenere per azione d'una base, o dell'ammoniaca, nè un sale cristallizzato, nè l'acido succindiidrossamico puro.

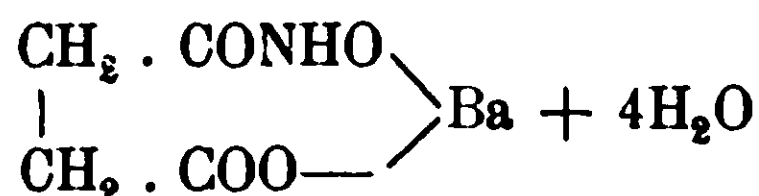
Alcuni dei caratteri attribuiti a questo preteso derivato tetracetilico ed il suo metodo di preparazione, mi fecero sospettare potesse essere identico alla succinilidrossilammina da me descritta nella memoria sopra citata, ed il dubbio si muta in certezza in seguito alle esperienze che qui espongo.

Ripetei la preparazione col secondo dei metodi adoperati da Hantzsch ed Urbahn ed ottenni un prodotto che cristallizzato dalla benzina presentò esattamente gli stessi caratteri della acetilsuccinilidrossilamina

$$\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} \Big> NOC_2H_3O$$

Contrariamente a quanto asseriscono Hantzsch ed Urbahn ho di nuovo constatato che le soluzioni alcooliche vengono precipitate immediatamente dalla ammoniaca con formazione di ammoniosuccinilidrossilamina.

La reazione della idrossilamina sull'etere succinico in soluzione alcoolica avviene quasi istantaneamente. Sciolsi nell'alcool 8 grammi di sodio (6 atomi) e vi aggiunsi una soluzione alcoolica di 16 grammi di cloridrato di idrossilamina (4 molecole); allontanato il cloruro di sodio precipitatosi, aggiuusi 10 grammi di succinato di etile (1 molecola). Si separò immediatamente una sostanza vischiosa che, dopo decantazione del liquido alcoolico soprastante, venne disseccata a bagno maria fino a solidificazione e trattata a freddo con anidride acetica. Avvenne una reazione violenta, si formò un liquido omogeneo che per raffreddamento si rapprese in una massa cristallina costituita da acetato di sodio e acetilsuccinilidrossilamina. Trattai con benzina calda che lasciò indisciolto l'acetato sodico, mentre dalla soluzione fortemente concentrata si depositarono i noti cristalli di acetilsuccinilidrossilamina.

Il liquido alcoolico decantato venne fortemente concentrato a bagno maria, e vi si aggiunse quindi dell'acqua, dell'ammoniaca e del cloruro di bario in eccesso. Si precipitò poco a poco il sale di bario dell'acido succinilidrossamico

$$\begin{matrix} CH_2 . CONHO \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad >Ba + 4H_2O \\ CH_2 . COO — \diagup \end{matrix}$$

già descritto nella memoria precitata che fu cristallizzato dall'acqua ed analizzato.

Da gr. 0,4092 del sale per riscaldamento a 115^0 si eliminarono gr. 0,0854 d'acqua e si ottennero quindi gr. 0,2805 di solfato di bario.

Da gr. 0,4173 del sale si svilupparono cmc. 16,6 di azoto alla temperatura di 28^0 ed alla pressione ridotta a zero di 764,9^{mm}.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_4H_5O_4NBa + 4H_2O$
H_2O	20,87	21,18
Ba	40,31	40,29
N	4,54	4,12

Dimostrata la identità delle due sostanze ottenute da Hantzsch ed Urbahn e da me, rimaneva a decidere tra le due formule $C_{12}H_{16}O_8N_2$ (H. ed U.) e $C_6H_7O_4N$ (E.) che corrispondono a composizioni centesimali assai vicine. Benchè il comportamento del composto di fronte alla ammoniaca, la sua origine dell'anidride succinica ed il formarsi dell'acido succinilidrossamico bastassero già a decidere la questione a favore della formula $C_6H_7O_4N$, pure ne determinai anche il peso molecolare col metodo crioscopico.

I. gr. 0,1110 di sostanza abbassarono il punto di congelamento di gr. 15,86 di benzina di 0^0,21.

II. gr. 0,2617 di sostanza abbassarono il punto di congelamento di gr. 15,86 di benzina di 0^0,54.

	Peso molecolare trovato		calcolato per	
	I.	II.	$C_6H_7NO_4$	$C_{12}H_{14}N_2O_8$
	163	150	—	—
media	156		157	316

Rimane adunque dimostrato che il derivato tetracetilico dell'acido succindiidrossamico non esiste, e che il composto descritto sotto questo nome da Hantzsch ed Urbahn non è che l'acetilsuccinilidrossilamina; che le sue proprietà chimiche siano poi analoghe a quelle del derivato tetracetilico dell'acido ossalildiidrossamico, ad onta che non sia costituita ugualmente, si capisce, pensando che ambedue le sostanze sono derivati triacilici della idrossilamina. In complesso il modo di comportarsi del succinato di etile di fronte alla idrossilamina è analogo a quello dello ftalato di metile.

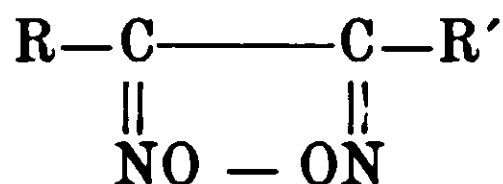
Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1895.

Sopra la dimetilgliossima;

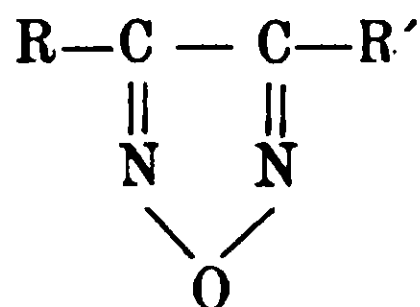
di **ENRICO RIMINI**.

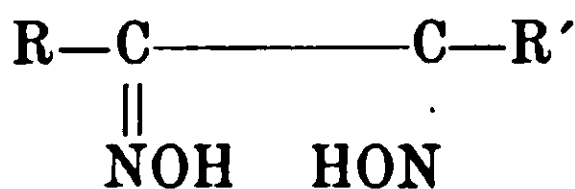
(*Giunta il 12 luglio 1895*).

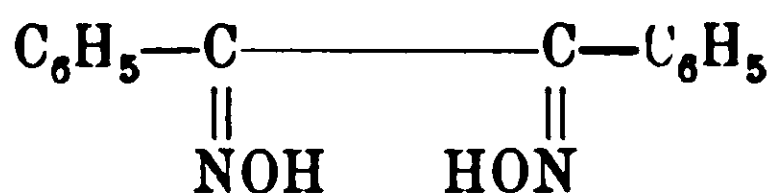
È noto come dai perossidi delle gliossime:

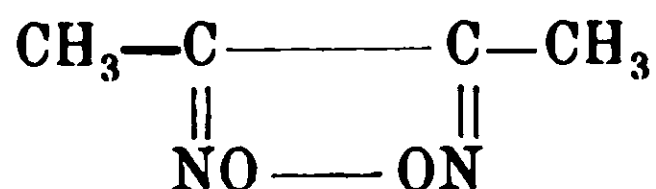
```
R—C————C—R′
  ||    ||
  NO — ON
```

per riduzione si possa pervenire a diverse sostanze a seconda dei metodi che si impiegano.

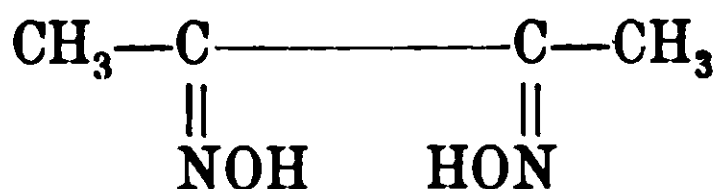
Infatti riducendo con acido cloridrico e stagno si perviene a sostanze, di natura anidridica, che contengono un atomo di ossigeno meno, e che devono essere considerate come derivati del furazano, della formula generale:

```
R—C — C—R′
  ||   ||
  N    N
   \  /
    O
```

Se invece si opera impiegando il metodo di riduzione proposto dal dottor Angeli, si ottengono diossime alle quali spetta la costituzione seguente:

```
R—C—————C—R′
  ||     
  NOH   HON
```

Questa ipotesi trova appoggio nel fatto che, per analogo trattamento, il perossido della benzildiossima si trasforma nella γ-benzildiossima alla quale Hantzsch e Werner, basandosi sui fatti trovati da V. Meyer, hanno attribuito la struttura:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{———} & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

Era quindi da supporre che anche il perossido della dimetilgliossima [1]:

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ NO & \text{——} & ON \end{array}$$

avrebbe dovuto dare, sottoposto allo stesso trattamento, la corrispondente diossima:

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

Questo perossido è stato scoperto dallo Scholl, il quale l'ha ottenuto per ossidazione della dimetilgliossima, mediante ipoazotide, in soluzione eterea [2].

A tal uopo si è operata la riduzione nel modo che segue:

Nella soluzione di gr. 3,5 della sostanza in una miscela di circa 15 cc. di alcool e cc. 5 di acqua si versarono gr. 7 di polvere di zinco, ed agitando continuamente vennero aggiunti goccia a goccia gr. 3,5 di acido acetico glaciale diluito con alcool. Le quantità adoperate erano tali che ad ogni molecola del perossido impiegato corrispondessero i due atomi di idrogeno teoricamente necessari per la trasformazione voluta.

È utile operare in soluzione alcoolica diluita per evitare una reazione troppo rapida ed un riscaldamento eccessivo che potrebbe causare la resinificazione del prodotto.

Dopo aver aggiunto tutto l'acido acetico, si è filtrato alla pompa per separare la polvere di zinco in eccesso che venne ripetutamente lavata con alcool.

(1) Alcuni grammi di questo perossido mi sono stati regalati dal ch.mo Dott. A. Miolati; colgo questa occasione per porgergli i miei più sentiti ringraziamenti.

A. Angeli.

(2) Beri. Berichte XXIII, 3499.

Il liquido filtrato, fatto evaporare a b. m. fino a consistenza sciropposa, fu trattato con alcune gocce di acido cloridrico, eliminando in tal guisa quelle tracce di ossido di zinco che eventualmente avessero potuto passare nel filtrato.

Da ultimo per aggiunta moderata di acqua si è andato formando poco a poco un precipitato che raccolto venne purificato cristallizzandolo dall'alcool.

La sostanza ottenuta nel modo ora descritto, si presenta sotto forma di cristallini incolori che fondono a 237°.

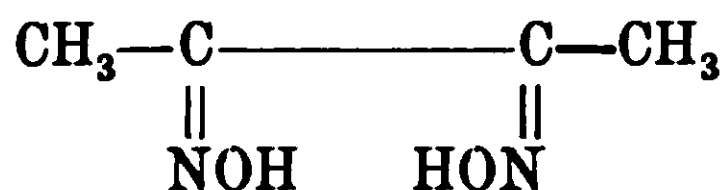
Sottoponendola all'analisi si ebbero i seguenti numeri :

Gr. 0,1950 di sostanza diedero cc. 39 di azoto misurati a 12°,3 e 769 mm.

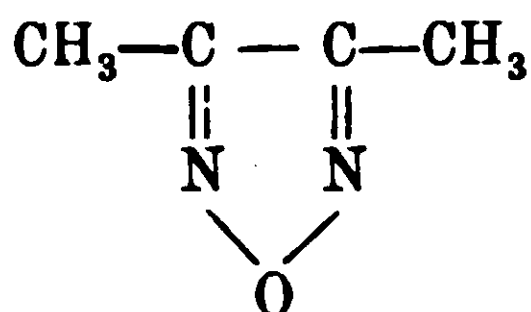
	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_2$
N	24,01	24,13

Le proprietà e la composizione di questa sostanza corrisponde quindi a quelle della dimetilgliossima ottenuta da Fittig [1] per azione dell'idrossilammina sopra il diacetile.

Questa trasformazione porta quindi un appoggio all'ipotesi fatta da Hantzsch sulla configurazione di questa diossima la quale, sarà da rappresentarsi per mezzo dello schema :

```
CH3—C————C—CH3
    ||   ||
   NOH  HON
```

In buona armonia con queste vedute sta anche un fatto recentemente scoperto da L. Wolff [2].

Secondo questo chimico infatti, dalla diossima in parola, contrariamente a quanto aveva trovato Hantzsch [3], si può eliminare con tutta facilità una molecola di acqua ; in tal modo si forma, con rendimento pressochè teorico , il dimetilazossazolo (dimetilfurazano) al quale spetta la costituzione :

```
CH3—C — C—CH3
    ||   ||
    N    N
     \  /
      O
```

Questa proprietà, come è noto, è caratteristica per le singliossime.

Bologna, giugno 1895.

(1) Liebig's Annalen 249, 200.

(2) Beri. Berichte XXVIII, 69.

(3) Beri. Berichte XXV, 706.

Sopra una nuova formola per esprimere la rifrazione specifica dei liquidi;

nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 9 luglio 1895*).

Nell'eseguire alcuni calcoli rispetto al potere rifrangente specifico di sostanze, per le quali colle solite formolo riscontrava delle differenze rilevanti fra i valori calcolati e trovati, il caso volle, ch'io tentassi di vedere, se qualch altra formola meglio corrispondesse all'uopo; e così potei constatare, che la formola $\frac{n^2-1}{(n^3+2)d}$ poteva soddisfare assai bene allo scopo, per ciò che riguarda le relazioni stechiometriche.

Per provare se questa formola dava resultati stechiometricamente soddisfacenti eseguii tutti i calcoli che già fece il Brühl rispetto alla formola n^2 allo scopo di dedurre la rifrazione atomica degli elementi. I numeri sono riuniti nelle seguenti tabelle, le quali non hanno bisogno d'illustrazione e dimostrano, che realmente dal punto di vista stechiometrico la formola n^3 non è inferiore alle altre due: presenta anzi un notevole vantaggio, se così lo si vuol chiamare, che cioè delle influenze costitutive si risente assai meno che la formola n^2; cosicchè si ha per i derivati della naftalina, per l'anetolo e per altre sostanze molto dispersive la stessa discreta concordanza che si ha per i composti della serie grassa. In generale l'accordo fra i valori calcolati e i trovati è assai soddisfacente, anche bene inteso tenuto conto del più piccolo valore numerico delle rifrazioni molecolari.

Le rifrazioni molecolari sone state calcolate in base alle seguenti costanti o rifrazioni atomiche; queste sono state dedotte nel solito modo; soltanto per l'idrogeno si è preso il valore che si ricava

dalle esperienze fatte sul gas ed in base a questo si è poi calcolato il valore pel carbonio

H	= 1,06
C	= 1,63
O′ alcoolico	= 1,03
O etereo	= 1,50
O″ aldeidico	= 2,48
Cl	= 4,95
Br	= 7,09
J	=10,34
Doppio legame tra carbonio e carbonio	= 1,61

Dobbiamo dire che questa formula perchè stechiometricamente conduce alla massima uniformità nei risultati sia da preferirsi alle altre ?

A me sembra di no, giacchè dal punto di vista fisico essa è assai meno soddisfacente : infatti se i valori $\frac{n^2-1}{(n^3+2)d}$ si mantengono per uno stesso corpo abbastanza costanti, mono però in generale che per la formola n^2, col variare della temperatura ; non è più così quando si tratti di cambiamento di stato: si hanno in tal caso per la rifrazione specifica dei numeri che differiscono perfino nella prima cifra decimale. Similmente in molti casi trattandosi di mescolanze liquide la formola dà dei numeri del tutto inattendibili.

La sola cosa che mi interessa di rilevare, senza dar troppa importanza alla nuova formola, è la seguente : che si possono trovare per il potere rifrangente specifico delle espressioni empiriche e stechiometicamente assai più soddisfacenti delle altre che dal punto di vista fisico sono ad esse molto inferiori : ciò del resto è a dirsi anche in parte per la formula n^2, la quale, come è noto, conduce a risultati del tutto erronei quando la si applica alle mescolanze di liquidi molto rifrangenti, anche in quei casi in cui la formula n dà numeri soddisfanti. Ma su questo argomento mi riservo di ritornare e di fermarmici a lungo.

Valori di CH_2	Formola	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	Valore di CH_2	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}-2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
1. *Alcoli.*					
Alcool metilico . . .	C_2H_4O'	7,07	—	6,90	—0,17
" etilico	C_2H_6O'	10,83	3,76	10,65	—0,18
" propilico. . .	C_3H_8O'	14,67	3,84	14,40	—0,27
" butilico . . .	$C_4H_{10}O'$	18,40	3,73	18,15	—0,25
" isobutilico. .	$C_4H_{10}O'$	18,38	3,71	18,15	—0,23
" isoamilico . .	$C_5H_{12}O'$	22,13	3,85	21,90	—0,23
" isopropilico .	C_3H_8O'	14,58	—	14,40	—0,18
Trimetilcarbinol . .	$C_4H_{10}O'$	18,58	4,00	18,15	—0,43
Metilesilcarbinol . .	$C_8H_{18}O'$	32,28	3,68	33,15	—0,13
		Media	3,761		
2. *Aldeidi.*					
Aldeide acetica. . .	C_2H^4O''	9,96	—	9,98	+0,02
" propilica. .	C_3H_6O''	13,57	3,61	13,73	+0,16
" butilica . .	C_4H_8O''	17,29	3,72	17,48	+0,19
" enantica . .	$C_7H_{14}O''$	28,19	3,61	28,73	+0,54
" isobutilica .	C_4H_8O''	17,43	3,86	17,48	+0,05
Cloralio	C_2HCl_3O''	21,39	—	21,64	+0,25
Butilcloralio.	$C_4H_5Cl_3O''$	28,29	3,45	29,00	—0,14
		Media	3,64		
3. *Chetoni.*					
Acetone	C_3H_6O''	13,70	—	13,73	+0,03
Metilesilchetone . .	$C_8H_{16}O''$	32,37	3,73	32,42	+0,05
4. *Eteri* (ossidi)					
Etere etilico	$C_4H_{10}O$	19,11	—	18,62	—0,49
" propiletilico .	$C_5H_{12}O$	22,75	3,64	21,37	—0,38
Metilale	$C_3H_8O_2$	16,37	—	16,37	0,00
Acetale	$C_6H_{14}O_2$	27,73	3,79	27,64	—0,07
		Media	3,715		

Valore di CH_2	Formola	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^3_{H\alpha}+2)d}$ trovato	Valore per CH_2	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^3_{H\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
5. *Eteri* (sali eterei)					
Formiate etilico . .	$C_3H_6O_2$	15,30	—	15,23	—0,07
" isoamilico	$C_8H_{16}O_2$	26,48	3,73	26,48	0,00
Acetato metilico . .	$C_3H_6O_2$	15,38	—	15,23	—0,15
" etilico . .	$C_4H_8O_2$	18,77	3,39	18,98	+0,21
" propilico. .	$C_5H_{10}O_2$	22,60	3,83	22,73	+0,13
Butirrato metilico .	$C_5H_{10}O_2$	22,52	—	22,73	+0,21
" etilico . .	$C_6H_{12}O_2$	26,18	3,61	26,48	+0,35
Isovalerato metilico	$C_6H_{12}O_2$	26,36	—	26,48	+0,12
" etilico .	$C_7H_{14}O_2$	30,12	—	30,23	+0,11
" isoam. .	$C_{10}H_{20}O_2$	41,28	3,76	41,48	+0,20
Acetato metilico .	$C_3H_6O_2$	15,38	3,72	15,23	—0,15
Butirrato metilico .	$C_5H_{10}O_2$	22,52	—	22,73	+0,21
Isovalerato metilico	$C_6H_{12}O_2$	26,36	3,57	26,48	+0,12
Formiato metilico .	$C_2H_6O_2$	15,30	3,84	15,23	—0,07
Acetato etilico . . .	$C_4H_8O_2$	18,77	—	18,98	+0,21
Butirrato etilico . .	$C_6H_{12}O_2$	26,13	3,47	26,48	—0,35
Isovalerato etilico .	$C_7H_{14}O_2$	30,12	3,68	30,23	+0,11
Cloroacetato etilico.	$C_4H_7ClO_2$	22,12	3,99	22,87	+0,75
Clorobutirrato etilico	$C_6H_4ClO_2$	29,98	—	29,77	—0,21
Dicloroacetato etil.	$C_4H_6Cl_2O_2$	26,22	3,93	26,76	+0,54
Dicloropropionato etilico.	$C_5H_8Cl_2O_2$	29,78	3,56	30,51	—0,27
		Media	3,696		

	Formula	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$ trovato	Valore di CH_2	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
6. *Ossicloruri.*					
Cloruro di acetile .	C_2H_3ClO	14,06	—	13,85	—0,21
„ di propionile	C_3H_5ClO	17,66	3,60	17,63	—0,03
„ di butirrile .	C_4H_7ClO	21,31	3,65	21,37	+0,06
„ d'isobutirrile	C_4H_7ClO	21,38	3,72	21,37	—0,01
„ di isovalerile	C_5H_9ClO	25,20	3,82	25,12	—0,08
		Media	3,678		
7. *Acidi.*					
Acido formico. . . .	CH_2O_2	7,23	—	7,26	+0,03
„ acetico	$C_2H_4O_2$	10,96	3,73	11.01	+0,05
„ propionico . .	$C_3H_6O_2$	14,57	3,61	14,76	+0,19
„ butirrico . . .	$C_4H_8O_2$	18,24	3,67	18,43	+0,19
„ enantico . . .	$C_7H_{14}O_2$	29.62	3,79	29,28	—0,34
„ isobutirrico. .	$C_4H_8O_2$	18,47	3,90	18,43	—0.04
„ isovalerico . .	$C_5H_{10}O_2$	22,28	3,81	22.18	—0,10
„ isocapronico .	$C_6H_{12}O_2$	25,90	3,62	26,01	+0,11
		Media	3,78		
8. *Bromuri.*					
Bromuro di etile . .	C_2H_5Br	15,64	—	15,65	+0,01
„ di propile.	C_3H_7Br	19,34	3,70	19,40	+0,06
„ d'isoamile	$C_5H_{11}Br$	26,99	3,82	26,90	—0,09
		Media	3,78		
9. *Ioduri.*					
Ioduro di metile . .	CH_3J	15,02	—	15,15	+0,13
„ di etile . . .	C_2H_5J	18,96	3,94	18,90	—0,06
„ di propile. .	C_3H_7J	22,71	3,75	22,65	—0,06
„ di butile . .	C_4H_9J	26,35	3,64	26,40	+0,05
		Media	3,777		

	Formula	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$ trovato	Valoro di CH_2	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
II. OLEFFINE.					
Amilene	C_5H_{10}	20,86	—	20,36	—0,50
Ottilene	C_8H_{16}	32,05	3,73	31,65	—0,40
Valerilene	C_5H_8	20,19	—	19,85	—0,24
Diallile	C_6H_{10}	24,04	3,85	23,60	—0,44
		Media	3,76		
III. DERIVATI DEL BENZOLO.					
1. *Idrocarburi.*					
Benzolo	C_6H_6	20,50	—	20,97	+0,47
Toluolo	C_7H_8	24,41	3,91	24,72	+0,31
m-xilolo	C_8H_{10}	28,32	3,91	28,47	+0,15
Mesitilene	C_9H_{12}	32,12	3,80	32,02	—0,10
Toluolo	C_7H_8	24,41	3,85	24,72	+0,31
Etilbenzolo	C_8H_{10}	28,14	3,73	28,47	+0,33
		Media	3,842		
2. *Alcoli.*					
Fenolo	C_6H_6O	21,42	—	22,00	+0,91
Alcool benzilico. . .	C_7H_8O	25,00	3,58	25,91	+0,80
» propilfenilico	$C_9H_{12}O$	32,45	3,72	33,25	+0,58
		Media	3,65		
3. *Eteri* (sali eterei)					
Benzoato metilico .	$C_8H_8O_2$	29,50	—	30,49	+0,99
» etilico. . .	$C_9H_{10}O_2$	33,35	3,75	34,24	+0,89
Idrocinnamato etil.	$C_{11}H_{14}O_2$	32,45	3,51	41,74	+1,35
		Media	3,73		

Valore medio delle medie per CH_2 = 3,722.

Rifrazione atomica dell' O''.

	Formola	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$ trovato	Valore di O aldeidico	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori calcolati e i trovati
Acetaldeide	C_2H_4O''	9,96		9,98	+0,02
	$2(CH_2)$	7,44	2,52		
Aldeide propionica .	C_3H_6O''	13,57		13,73	+0,16
	$3(CH_2)$	11,16	2,41		
Acetone	C_3H_6O''	13,70		13,73	+0,03
	$3(CH_2)$	11,16	2,54		
Aldeilde butirrica .	C_4H_8O''	17,29		17,48	+0,19
	$4(CH_2)$	14,88	2,41		
" isobutirrica	C_4H_8O''	17,43		17,48	+0,05
	$4(CH_2)$	14,88	2,55		
" isovalerica	$C_5H_{10}O''$	21,28		21,23	—0,05
	$5(CH_2)$	18,60	2,62		
Enantolo.	$C_7H_{14}O''$	28,19		28,73	+0,54
	$7(CH_2)$	26,04	2,15		
Metilexilchetone . .	$C_8H_{16}O''$	32,37		32,42	0,05
	$8(CH_2)$	29,76	2,61		
	Valore medio di O'' =		2,476		

Rifrazione atomica di O′ ossidrilico.

	Formola	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}+2)d}$ trovato		$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori calcolati e i trovati
Acido acetico. . .	$C_2H_4O''O'$	10,96	—	11,01	+0,05
Aldeide acetica. . .	C_2H_4O''	9,96	1,00	9,98	+0,02
Acido propionico. .	$C_3H_6O''O'$	14,57	1,00	14,76	+0,19
Aldeide propionica.	C_3H_6O''	13,57	1,00	13,73	+0,16
Acido butirrico. . .	$C_4H_8O''O'$	18,24	—	18,43	+0,19
Aldeide butirrica. .	C_4H_8O''	17,29	0,95	17,40	+0,11
Acido isobutirrico .	$C_4H_8O''O'$	18,47	—	18,43	−0,04
Aldeide isobutirrica	C_4H_8O''	17,43	1,04	17,40	−0,03
Acido isovalerico. .	$C_5H_{10}O''O'$	22,28	—	22,18	−0,10
Aldeide isovalerica.	$C_5H_{10}O''$	21,28	1,00	21,15	−0,13
Acido enantico . .	$C_7H_{14}O''O'$	29,62	—	29,78	+0,16
Aldeide enantica. .	$C_7H_{14}O''$	28,19	1,43	28,75	+0,56
Alcool etilenico. . .	$C_2H_6O'_2$	11,80	—	11,68	−0,12
„ etilico	C_2H_6O'	10,83	0,97	10,65	−0,18
Acido lattico	$C_3H_6O''O'_2$	15,61	—	15,78	+0,17
„ propionico .	$C_3H_6O''O'$	14,57	1,04	14,76	+0,19
Glicerina	$C_3H_8O'_3$	16,40	—	16,46	+0,06
Alcool propilico. . .	C_3H_8O'	14,67	0,87	14,40	−0,27
Glicerina	$C_3H_8O'_3$	16,40	—	16,46	+0,06
Alcool isopropilico .	C_3H_8O'	14,58	0,91	14,40	−0,18
		Val. medio di O′	1,02		

Valore medio delle medie per O′ = 1,027.

	Formola	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^3_{H\alpha}+2)d}$ trovato	Valore di O ossidrilico	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^3_{H\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori calcolati e i trovati
1. Acidi.					
Acido formico. . . .	$CH_2O''O$	7,23		7,26	+0,03
	$(CH_2)O''$	6,20	1,03		
» acetico	$C_2H_4O''O$	10,96		11,01	+0,05
	$(CH_2)_2O''$	9,92	1,04		
» propionico . .	$C_3H_6O''O$	14,57		14,76	+0,19
	$(CH_2)_3O''$	13,64	0,93		
» butirrico . . .	$C_4H_8O''O$	18,24		18,43	+0,19
	$(CH_2)_4O''$	17,36	0,88		
» iaobutirrico. .	$C_4H_8O''O'$	18,47		18,43	—0,04
	$(CH_2)_4O''$	17,36	1,11		
» isovalerico . .	$C_5H_{10}O''O'$	22,28		22,18	—0,10
	$(CH_2)_5O''$	21,08	1,20		
» isocapronico .	$C_6H_{12}O''O'$	25,90		26,01	+0,11
	$(CH_2)_6O''$	24,80	1,10		
» enantico . . .	$C_7H_{14}O''O'$	29,62		29,78	+0,16
	$(CH_2)_7O''$	28,52	1,10		
» lattico	$C_3H_6O''O'_2$	15,61		15,78	+0,17
	$(CH_2)_3O''$	13,64	0,98		
		Val. medio di O'	1,035		
II. Serie benzolica.					+0,58
Fenolo.	C_6H_6O'	21,42		22,00	+0,47
Benzolo	C_6H_6	20,50	0,92	20,97	+0,91
Alcool benzilico. . .	C_7H_8O'	25,00		25,91	+0,27
Toluolo	C_7H_8	24,41	0,59	24,72	+0,31
Alcool fenilpropilico	$C_9H_{12}O'$	32,45		33,25	+0,80
Mesitilene	C_9H_{12}	32,12	0,33	32,02	—0,10
		Val. medio di O'	0,61		

Nella media non si è tenuto conto di questo valore.

Valore dell' O' etereo (sale etereo).

	Formola	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	Valore di O' etereo	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
Formiato etilico . .	$C_3H_6O''O'$	15,30		15,23	—0,07
	$3(CH_2)O''$	13,64	1,66		
Acetato metilico . .	$C_3H_6O''O'$	15,38		15,23	—0,15
	$3(CH_2)O''$	13,64	1,74		
„ etilico . .	$C_4H_8O''O'$	18,77		18,92	—0,15
	$4(CH_2)O''$	17,36	1,41		
„ propilico. .	$C_5H_{10}O''O'$	22,60		22,67	+0,07
	$5(CH_2)O''$	21,08	1,52		
Butirrato metilico .	$C_5H_{10}O''O'$	22,52		26,42	+0,15
	$5(CH_2)O''$	21,08	1,44		
Formiato isoamilico	$C_6H_{12}O''O$	26,48		26,42	—0,06
	$6(CH_2)O''$	24,80	1,68		
Butirrato etilico . .	$C_6H_{12}O''O$	26,13		26,42	+0,29
	$6(CH_2)O''$	24,80	1,33		
Isovalerianato metilico	$C_6H_{12}O''O'$	26,36		26,42	+0,06
	$6(CH_2)O''$	24,80	1,56		
Isovalerianato etilico	$C_7H_{14}O''O'$	30,12		30,17	+0,05
	$7(CH_2)O''$	28,52	1,60		
Isovalerianato isoamilico	$C_{10}H_{20}O''O'$	41,28		41,48	+0,20
	$10(CH_2)O''$	39,70	1,58		
Carbonato etilico. .	$C_5H_{10}O''O_2$	23,76		24,25	—0,49
	$5(CH_2)O''$	21,08	1,34		
Paraldeide.	$C_6H_{12}O'_3$	27,00		27,00	—
	$6(CH_2)O$	22,33	1,56		
Ossalato etilico. . .	$C_6H_{10}O''O'_2$	27,75		28,34	—0,41
Acetato etilico . . .	$C_6H_{10}OO'$	18,77		18,92	—
Acetale	$C_6H_{14}O'_2$	27,73		27,62	—0,11
Esano	C_6H_{14}	25,14	1,29	24,62	—0,52

Rifrazione atomica del Cl per n^3.

	Formula	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^3_{H\alpha}+2)d}$ trovato	Rifrazione atomica dello elemento	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^3_{H\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
Tetracloruro di carbonio	CCl_4	21,36		21,43	+0,07
	C	1,63	4 4,93		
Cloroformio	$CHCl_3$	—		17,54	—
	CH	2,69	—		
Cloruro di etilene .	$C_2H_4Cl_2$	17,06		17,38	+0,32
	C_2H_4	7,46	2 4,80		
Cloruro di etilidene	$C_2H_4Cl_2$	17,46		17,38	—0,08
	C_2H_4	7,46	5,00		
Cloruro di acetile .	C_2H_3ClO''	14,06		13,85	—0,21
	C_2H_3O''	8,91	5,15		
Cloralio	C_2HCl_3O''	21,39		21,64	+0,25
	C_2HO''	6,80	4,86		
Cloruro di propile .	C_3H_7Cl	17,44		17,23	+0,21
	C_8H_7	12,28	5,16		
» di propionile	C_8H_5ClO''	17,66		17,63	+0,03
	C_3H_5O''	12,65	5,01		
Cloroacetato etilico.	$C_4H_7ClO'O''$	22,12		22,31	+0,19
	$C_4H_7O'O''$	17,41	4,71		
Dicloroacetato etilico.	$C_4H_6Cl_2O'O''$	26,22		26,29	—0,07
	$C_4H_6O'O''$	16,32	2 4,95		
Tricloroacetato etilico.	$C_4H_5Cl_3O'O''$	30,16		30,18	—0,02
	$C_4H_5O'O''$	15,29	3 4,96		
Cloruro di butirrile.	C_4H_7ClO''	21,31		21,37	—0,06
	C_4H_7O''	16,39	4,92		
» d'isobutirrile	C_7H_4ClO''	21,38		21,37	+0,01
	C_4H_7O''	16,39	4,99		

	Formola	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ trovato		$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori calcolati e i trovati
Butilcloralio.	$C_4H_5Cl_3O''$	28,29		29,00	+0,71
	C_4H_5O''	14,28	3 4,67		
Cloruro d'isovalerile	C_5H_9ClO''	25,30		25,12	—0,18
	C_5H_9O''	20,13	2,17		
α-Cloropropionato etilico.	$C_5H_9ClO'O''$	26,09		26,15	+0,06
	C_5H_9OO''	21.15	4,94		
α-β-Dicloropropionato etilico.	$C_5H_8Cl_2OO''$	29,78		30,04	+0,26
	$C_5H_8O'O''$	20,10	4,84		
Clorobutirrato etilico	$C_6H_{11}ClOO''$	29,98		29,90	—0,08
	$C_6H_{11}O''O''$	24,89	5,09		
	Valore medio di Cl =		4,95		

Rifrazione atomica del bromo.

Bromuro di etile . .	C_2H_5Br	15,64		15,65	+0,01
	C_2H_5	8,54	7,10		
» di etilene. .	$C_2H_4Br_2$	20,79		21,68	+0,89
	C_2H_4	7,48	2 6,66		
» di propile. .	C_3H_7Br	19,34		19,40	+0,06
	C_3H_7	12,28	7,06		
» di isopropile	C_3H_7Br	19,69		19,40	—0,29
	C_3H_7	12,28	7,41		
» d'isoamile .	$C_5H_{11}Br$	26,99		26,90	+0,09
	C_5H_{11}	19,77	7,22		
	Valore medio di Br =		7,09		

Rifrazione atomica dell'jodio.

	Formola	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}+2)d}$ trovato		$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}-2)d}$ calcolato	Differenza fra i valori trovati e calcolati
Ioduro di metile . .	CH_3J	15,02		15,15	+0,12
	CH_3	4,80	10,22		
„ di etile . . .	C_2H_5J	18,96		18,90	—0,06
	C_2H_5	8,53	10,43		
„ di propile . .	C_3H_7J	22,71		22,65	—0,06
	C_3H_7	12,31	10,40		
„ di butile . .	C_4H_9J	26,35		26,40	+0,05
	C_4H_7	16,05	10,30		
„ di isobatile .	C_4H_9J	26,40		26,40	—
	C_4H_9	16,05	10,35		
		Val. medio di J=	10,34		

Corpi con un legame etilenico	Formola	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	Somma dei valori atomici degli elementi del composto	Valore del doppio legame	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^3_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	Differenza fra il potere rifrangente molecolare trovato e il calcolato
Alcool allilico.	C_3H_6O'	13,98	12,25	1,73	13,86	—0,12
Acroleina	C_3H_4O''	13,39	11,59	1,80	13,20	—0,19
Cloruro d'allile	C_3H_5Cl	16,85	15,02	1,83	16,63	—0,22
Bromuro d'allile	C_3H_5Br	19,20	17,16	2,04	18,71	—0,49
Acido metacrilico . . .	$C_4H_6O_2$	17,92	16,36	1,56	17,97	+0,05
Amilene.	C_5H_{10}	20,86	18,71	2,15	20,32	—0,54
Etere etilallilico	$C_3H_{10}O$	22,19	20,21	1,98	21,82	—0,37
Acetato d'allile	$C_5H_8O''O'$	21,89	20,10	1,79	21,79	—0,10
Alleldimetilcarbinol. . .	$C_6H_{12}O$	25,38	23,48	1,90	25,09	—0,29
Crotonato etilico. . . .	$C_6H_{10}O''O'$	25,99	23,84	2,15	25,41	—0,58
Ottilene	C_8H_{16}	32,05	30,04	2,01	31,65	—0,40
Allildietilcarbinol . . .	$C_8H_{16}O$	32,48	31,07	1,41	32,68	+0,20
Allilmetilpropiloarbinol. .	$C_8H_{16}O$	32,79	31,07	1,72	32,68	—0,11
Allildipropilcarbinol. . .	$C_{10}H_{20}O$	39,86	38,47	1,39	40,08	+0,22
		Valore medio del doppio legame=1,82				

Con due legami etilemici	Formola	$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^3+2)d}$ trovato	Somma dei valori atomici degli elementi del composto	Valore del doppio legame	$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^3+2)d}$ calcolato	Differenza fra il potero rifrangento molecolare trovato e il calcolato
Valerilene	C_5H_8	20,19	16,60	3,59 : 2 = 1,79	19,82	—0,37
Diallile	C_6H_{10}	24,04	20,34	3,70 : 2 = 1,85	23,56	—0,48
Diallilcarbinol	$C_7H_{12}O$	28,37	25,12	3,25 : 2 = 1,63	28,34	—0,03
Diallilmetilcarbinol . . .	$C_8H_{14}O$	32,12	28,85	3,27 : 2 = 1,64	32,09	—0,03
Diallilpropilcarbinol . . .	$C_{10}H_{18}O$	38,95	34,22	4,73 : 2 = 2,36	39,63	+0,68
		Valore medio del doppio legame = 1,85				
Combinazioni della serie benzolica		Con tre doppi legami				
Benzolo	C_6H_6	20,50	16,12	4,48 : 3 = 1,49	20,95	+0,45
Fenolo	C_6H_6O	21,42	17,15	4,27 : 3 = 1,42	21,98	+0,56
Clorobenzolo	C_6H_5Cl	24,17	20,01	4,16 : 3 = 1,39	24,84	+0,67
Bromobenzolo	C_6H_5Br	25,90	22,15	3,75 : 3 = 1,28	26,98	+1,08
Toluolo	C_7H_8	24,41	19,86	4,55 . 3 = 1,52	24,69	+0,28
Alcool benzilico	C_7H_8O	28,00	20,88	4,12 : 3 = 1,37	25,71	+0,71
Aldeide benzoica	C_7H_6O	24,58	20,22	4,36 : 3 = 1,45	25,05	+0,47
Aldeide salicilica	$C_7H_6O_2$	25,96	21,25	4,71 : 3 = 1,57	26,08	+0,12
Cloruro di benzoile . . .	C_7H_5ClO	28,33	24,12	4,21 : 3 = 1,40	28,95	+0,62
Metaxilolo	C_8H_{10}	28,32	23,60	4,72 : 3 = 1,57	28,43	+0,11
Etilbenzolo	C_8H_{10}	28,14	23,60	4,54 : 3 = 1,51	28,43	+0,29
Benzoato metilico. . . .	$C_8H_8O_2$	29,50	24,99	4,51 : 3 = 1,50	29,82	+0,32
Salicilato metilico. . . .	$C_8H_8O_3$	30,95	26,69	4,26 : 3 = 1,42	31,52	+0,57
Cloruro di ftalilo	$C_8H_4Cl_2O_2$	35,74	32,16	3,58 : 3 = 1,19	36,99	+0,25
Mesitileno	C_9H_{12}	32,12	27,34	4,78 : 3 = 1,59	32,17	+0,05
Alcool propilfenilico . . .	$C_9H_{12}O$	32,45	28,37	4,08 : 3 = 1,36	33,20	+0,75
Benzoato etilico	$C_9H_{10}O$	33,35	29,76	3,59 : 3 = 1,16	34,59	+0,75
Idrocinnamato etilico. . .	$C_{11}H_{14}O_2$	40,39	36,21	4,18 : 3 = 1,39	41,04	+0,65
		Valore medio del doppio legame = 1,42				

Combinazioni della serie benzolica	Formola	Con quattro doppi legami			$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)d}$ calcolato	Differenza fra il potere rifrangente molecolare trovato e il calcolato
		$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)d}$ trovato	Somma dei valori atomici del composto	Valori dei doppi legami		
Stirolo	C_8H_8	27,82	21,49	6,83 : 4 = 1,58	27,93	+0,11
Aldeide cinoamica . . .	C_9H_8O	32,39	25,59	6,80 : 4 = 1,70	32,03	—0,36
Alcool cinnamico	$C_9H_{10}O$	32,18	26,25	5,93 : 4 = 1,48	32,69	+0,51
Cinnamato etilico	$C_{11}H_{12}O_2$	41,19	34,58	6,61 : 4 = 1,65	41,02	—0,17
		Valore medio del doppio legame = 1,60				

Valore medio dei modi = 1,61.

Sostanze diverse con forte potere dispersivo

Sostanza	Formola	Trovato	Somma	Valori dei doppi legami	Calcolato	Differenza
Naftalina.	$C_{10}H_8$	33,34	24,75	8,59 : 5 = 1,72	32,80	—0,54
α-naftolo	$C_{10}H_8O$	33,95	25,77	8,18 : 5 = 1,64	33,82	—0,13
Metil-α-naftolo	$C_{11}H_{10}O$	37,30	29,52	7,78 : 5 = 1,56	37,57	+0,27
Bromonaftalina.	$C_{10}H_7Br$	36,92	30,81	6,11 : 5 = 1,22	38,86	+1,81
Anetolo	$C_{10}H_{12}O$	36,77	30,00	6,77 : 4 = 1,69	36,92	+0,15
Furfurolo	$C_5H_4O_2$	19,86	16,34	3,32 : 2 = 1,66	19,56	—0,10
		Valore medio del doppio legame = 1,53				
Esaidruro di naftalina . .	$C_{10}H_{14}$	33,65	31,14	2,51 : 2 = 1,25	34,36	+0,71

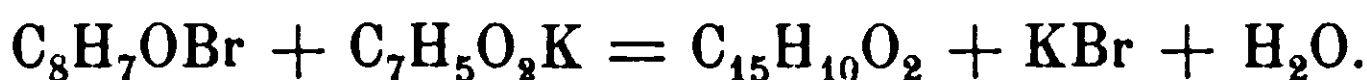
Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Agosto 1895.

Sull'α-benzoilcumarone;

di E. RAP.

(*Giunta il 15 luglio 1895*).

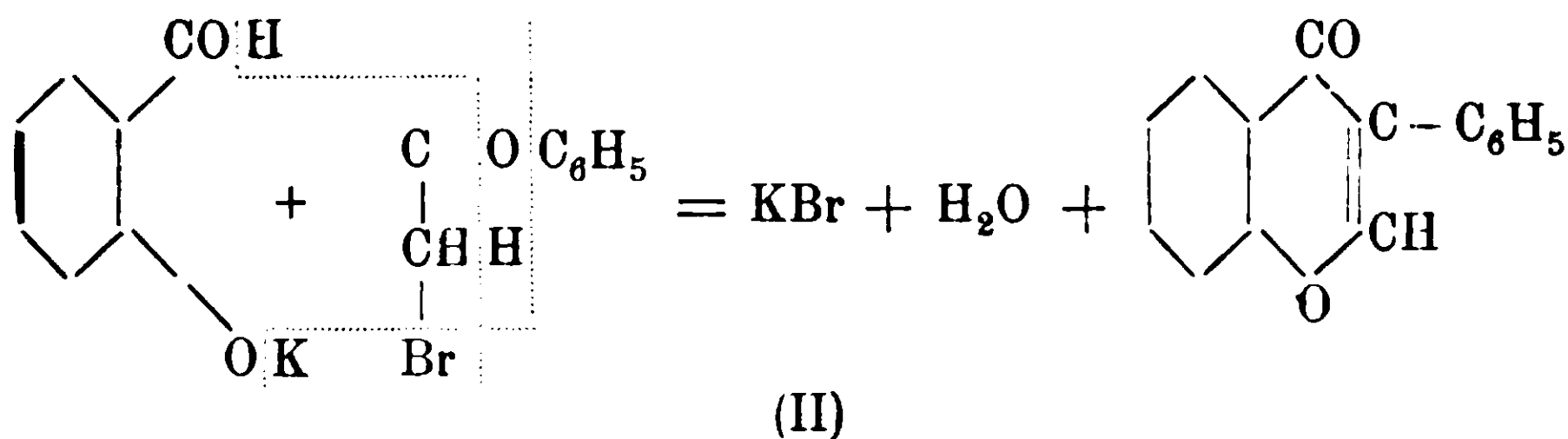
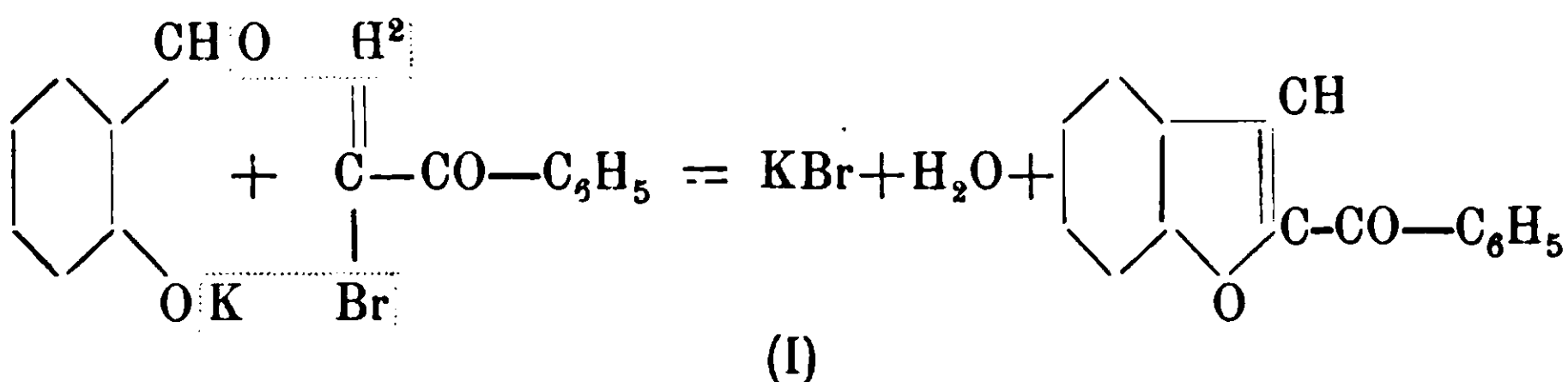
Il bromoacetofenone e il sale potassico dell'aldeide salicilica, reagendo fra loro, danno origine ad un prodotto di condensazione avente la composizione $C_{15}H_{10}O_2$, ciò che può esprimersi colla seguente equazione :

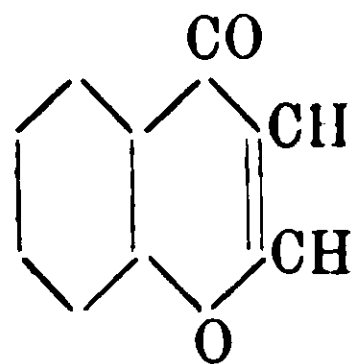
$$C_8H_7OBr + C_7H_5O_2K = C_{15}H_{10}O_2 + KBr + H_2O.$$

Secondo il modo come avviene la eliminazione dell' acqua possono verificarsi due casi :

CH O H²
OK + C—CO—C_6H_5 (Br) = KBr+H_2O+ CH / C-CO—C_6H_5 / O

(I)

CO H + C O C_6H_5 / CH H / Br
OK = KBr + H_2O + CO / C – C_6H_5 / CH / O

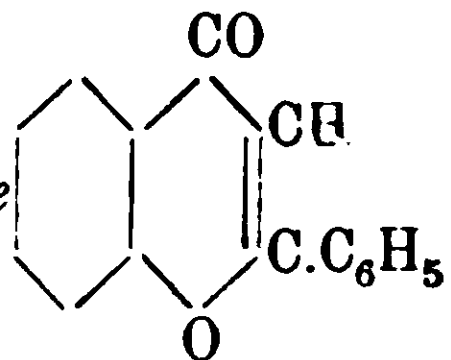
(II)

Nel primo caso avrebbesi un corpo appartenente alla serie del cumarone, nel secondo invece si perverrebbe ad un corpo di una serie sconosciuta, di cui il primo termine sarebbe il *benzopirone*

CO / CH / CH / O

e da cui dovrebbesi passare al gruppo della chinolina

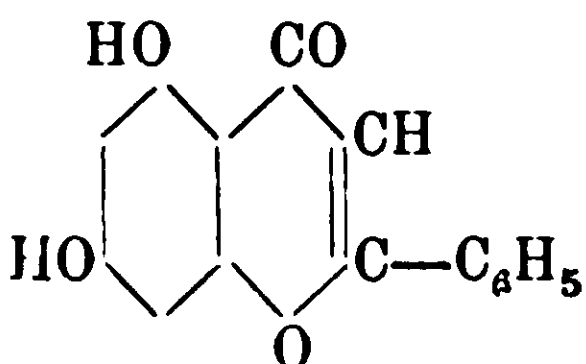
con reazione analoga a quella per la quale da corpi appartenenti alla serie del pirone si ottengono derivati della piridina.

Questa serie colmerebbe la lacuna che esiste fra il gruppo del

pirone e dello xantone costituendone una intermedia. Kostanecki [1] parla di una tale costituzione a proposito della *crisina* ricavata dalle gemme di pioppo, considerando come *fenilbenzopirone*

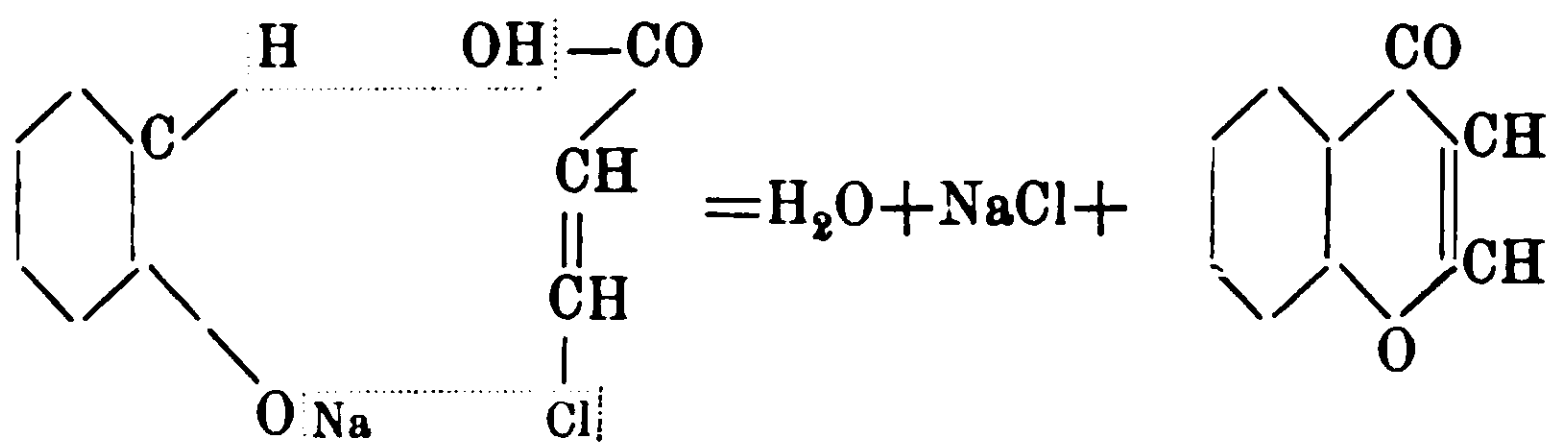
CO
CH
$C.C_6H_5$
O

la sostanza madre della crisina stessa, che verrebbe così ad essere un *diossifenilbenzopirone*

HO CO
CH
HO $C—C_6H_5$
O

.

Dalle esperienze, delle quali ora dirò, scorgesi che il prodotto di reazione sopra citata dev'essere costituito secondo la formola I, però ho voluto accennare alla possibilità della II tanto per prendere data sperando di pervenire per altra via a corpi contenenti il nucleo benzopirone e ciò mediante diverse reazioni tra cui tenterò la condensazione tra fenato sodico e acido β-cloroacrilico

H OH —CO
C
CH
CH
O Na Cl

$= H_2O + NaCl +$

CO
CH
CH
O

Un primo tentativo fatto riscaldando a b. m. in capsula un miscuglio equimolecolare di bromoacetofenone ed aldeide salicilica e aggiungendo poscia a poco a poco una soluzione acquosa di idrato potassico al 20 % sino a reazione fortemente alcalina, mi indusse a mutare condizioni di reazione e per lo scarsissimo rendimento e per la grande quantità di resine formatesi causa la facile alterabilità del sale dell'aldeide salicilica in presenza d'acqua. Sciolsi perciò l'aldeide (1 mol.) in alcool a cui aggiunsi un poco più della

[1] Ber. **26**, 2901.

quantità calcolata di soluzione alcoolica di idrato potassico e riscaldai a ricadere a b. m. sino a che il sale potassico dell'aldeide precipitatasi si disciolse completamente. Versai allora il bromoacetofenone (1 mol.) in soluzione alcoolica, con che si depositò subito un poco di bromuro potassico la cui quantità andò sempre più aumentando col riscaldamento. Dopo due ore filtrai il liquido freddo e concentrai a piccolo volume: si depositò una sostanza rossiccia che raccolsi dopo circa 12 ore di riposo e che lavai con acqua [1]. Purificata mediante diverse cristallizzazioni con alcool a 80 % e trattamento con carbone animale diede bellissimi cristalli in forma di prismi allungati, che raggiunsero la lunghezza di circa un centimetro operando con soluzioni molto diluite. È insolubile in acqua, solubilissimo nei solventi organici ordinari, fonde costantemente a 90-91°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2355 di sostanza fornirono gr. 0,6942 di CO_2 e gr. 0,0916 di H_2O.

II. gr. 0,2620 di sostanza fornirono gr. 0,7753 di CO_2 e gr. 0,1051 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{10}O_2$
	I.	II.	
C	80,39	80,70	81,08
H	4,32	4,46	4,51

Idrazone.

La sostanza fusibile a 90-91° fornisce un idrazone, però, adoperando quantità equimolecolari, il rendimento è scarso, con due o tre molecole di fenilidrazina per una del corpo la reazione procede meglio.

Sciolsi il corpo in pochissimo acido acetico a cui aggiunsi la

[1] Dovetti notare che, avendo in una preparazione di saggio limitato l'ebullizione a soli trenta minuti, il sale inorganico rimaste sul filtro e il filtro stesso esposti all'aria si annerirono: ciò fu dovuto a presenza di sale dell'aldeide che non reagì completamente e che si resinificò per l'umidità dell'aria; avendo in altre preparazioni spinto il riscaldamento a circa due ore, l'annerimento non ebbe più luogo.

fenilidrazina sciolta nello stesso solvente e riscaldai per circa 15 minuti a ricadere, svaporai poscia una parte del solvente e trattai con acqua. Il precipitato formatosi fornì per cristallizzazioni dall'alcool una sostanza leggerissima, di color giallo canarino e in sottilissimi aghi fusibili a 128-129°.

È meno solubile in alcool della sostanza primitiva, solubilissimo nei solventi organici, insolubile in acqua.

La determinazione di azoto diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2383 di sostanza fornirono cc. 19 di azoto misurati alla temperatura di 22°,5 e alla pressione di mm. 764,5.

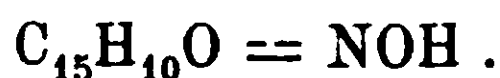
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{10}O{=}N_2HC_6H_5$
N	9,06	8,97

Ossima.

Preparai l'ossima col metodo indicato da Auwers ([1]) aggiungendo ad una soluzione alcoolica del corpo (1 mol.) il cloridrato d'idrossilamina (2 mol.) e l'idrato sodico (5 mol.) sciolti in acqua, dovetti aggiungere però una nuova quantità di alcool per ridisciogliere la sostanza precipitatasi. Dopo alcuni giorni di riposo versai il tutto in acqua : si ottenne un precipitato bianco fioccoso che fuse a 125-128°, il quale dall'alcool al 50 $^0/_0$ cristallizzò in bellissimi aghi corti aggruppati. Però si osservò che il punto di fusione oltre ad abbassarsi non fu più netto estendendosi da 112 a 122°, dopo una nuova cristallizzazione esso si restrinse fra 115 e 122°.

Non potendo più oltre proseguire nelle purificazioni per la scarsa quantità di sostanza, ne feci una determinazione di azoto allo scopo di accertarmi se tale incostanza nel punto di fusione fosse dovuto ad impurezze oppure ad un miscuglio di ossime isomere. L'analisi confermò quest'ultima ipotesi, poichè diede numeri esattamente corrispondenti alla formola

$$C_{15}H_{10}O = NOH .$$

Gr. 0,3101 di sostanza fornirono cc. 16,8 di azoto misurati alla temperatura di 26° e alla pressione di 767 mm.

([1]) Ber. **22**, 605.

Per cento parti :

	trovato	calcolato
N	6,06	5,90

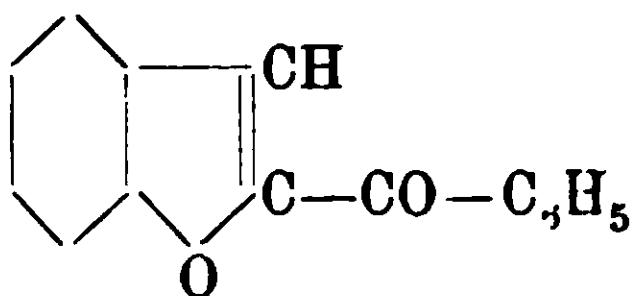
Le acque madri, da cui si separò la sudetta sostanza fusibile a 125–128°, mediante una corrente di anidride carbonica abbandonarono in piccolissima quantità un corpo fusibile con parziale decomposizione a 126–135° il quale non potè essere studiato ulteriormente.

Le sudette reazioni dimostrano che la molecola del corpo fusibile a 91–92° contiene un gruppo CO che non fa parte di catena chiusa e che dà anzi al prodotto il carattere di un vero chetone. Non potrebbesi in altro modo spiegare la facilità con cui il prodotto in parola fornisce l'idrazone e l'ossima, poichè è conosciuto che nè i corpi del gruppo del pirone nè gli xantoni sono capaci di dare tali derivati.

Inoltre la sostanza studiata va esente delle reazioni speciali dei derivati del pirone. Ho fatto varie esperienze in questo senso che riuscirono tutte negative; citerò solamente le reazioni con l'ammoniaca e con l'idrato potassico, dalla quale ultima si sarebbero dovuti ottenere gli xanto-derivati gialli tanto caratteristici per i composti pironici.

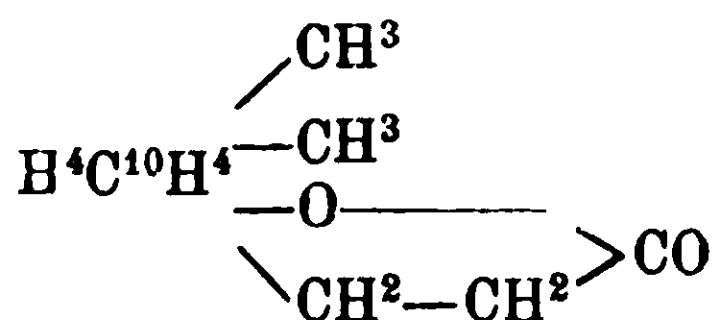
Rimane quindi dimostrato che al composto ottenuto compete, senza alcun dubbio, la costituzione di un *α-benzoilcumarone* espressa dalla formola

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad CH \\
C_6H_4 \quad \| \\
\quad O \quad C-CO-C_6H_5
\end{array}
$$

Palermo. Istituto Chimico dell'Università. Luglio 1895.

Sui prodotti di decomposizione e sulle anidridi dell'etere santonoso;

nota di NICCOLÒ RIZZO.

(*Giunta il 9 luglio 1895*).

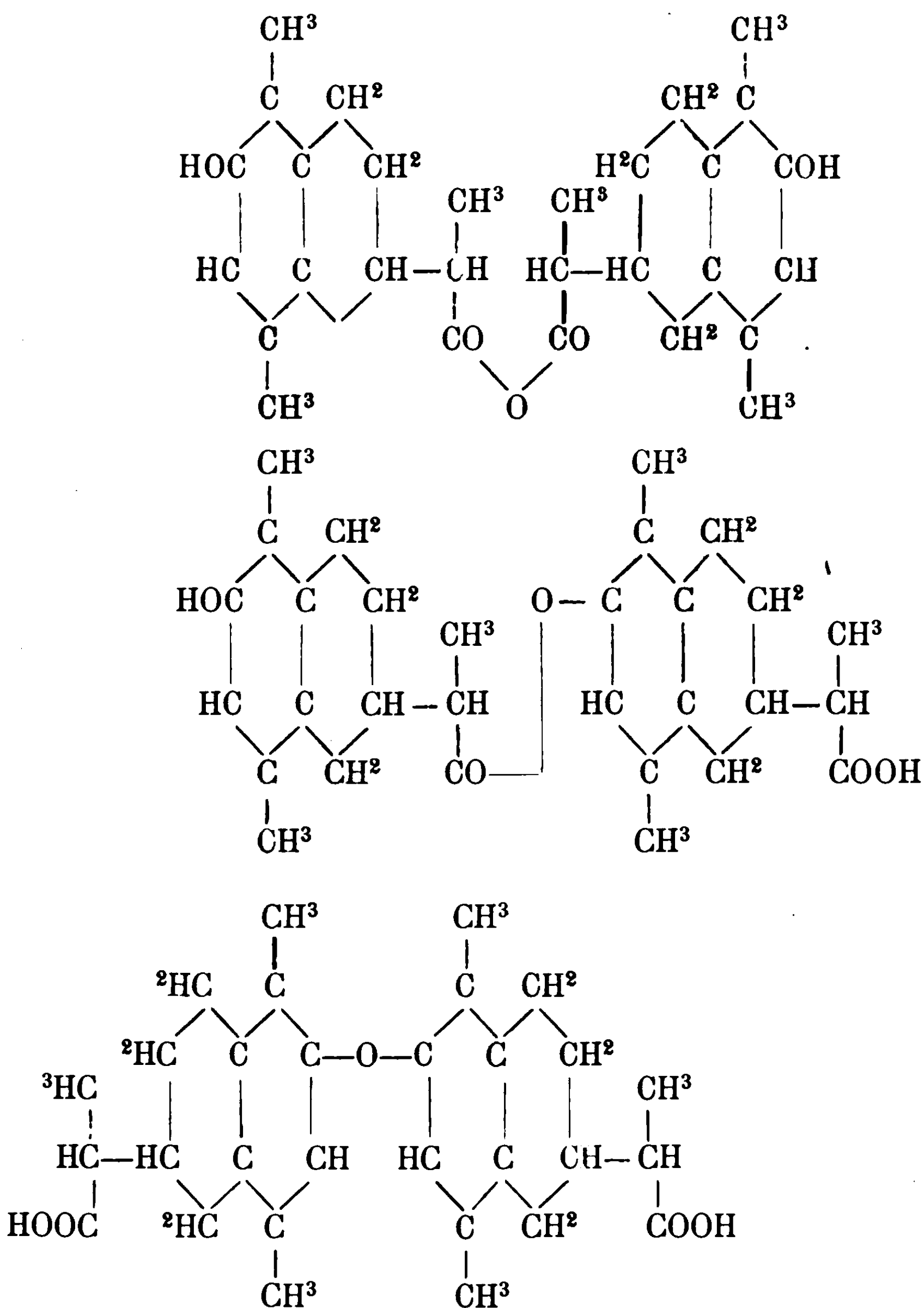
Il Prof. Cannizzaro, in una sua memoria sui prodotti di decomposizione dell' acido santonoso (¹) trovò che, quest' acido, quando viene scaldato fra i 300⁰ ed i 360⁰ a pressione ordinaria, si decompone in un gas combustibile, in acido propionico, biidrodimetilnaftolo ed acqua, che a quella temperatura distillano, ed in una sostanza poco solubile in alcool ed in etere, che rimane nella storta. Questa sostanza, che è solubile nella potassa alcoolica, e che con acido cloridrico precipita l'acido santonoso destrogiro, fu ritenuta per un'anidride interna di esso acido, avente la formola

Il dottor Andreocci (²), trasformando l'acido desmotroposantonoso nell'anidride dell'acido levosantonoso, dimostrò, con dati analitici, come questa si origini da due molecole di acido santonoso per eliminazione di una molecola di acqua.

La eliminazione dell' acqua potendo avvenire o fra i carbossili, o fra un ossidrile fenico ed un carbossile, o fra i due ossidrili fenici appartenenti a due molecole di acido santonoso, all' anidride

(¹) Gazz. chim. ital. voi. XIII, pag. 385.

(²) Rend. R. Acc. dei Lincei vol. IV, 1° sem. fasc. 6°, serie 5ª.

spetta una delle seguenti formole:

```
          CH3                                  CH3
           |                                    |
           C   CH2                         CH2  C
         /  \ /  \                        /  \ /  \
      HOC    C    CH2                 H2C    C    COH
       |     |     |     CH3    CH3    |     |     |
      HC     C    CH—CH     HC—HC     C    CH
         \  / \  /       |      |        \  / \  /
           C             CO     CO        CH2  C
           |               \   /               |
          CH3                O                CH3

          CH3                          CH3
           |                            |
           C   CH2                      C   CH2
         /  \ /  \                    /  \ /  \
      HOC    C    CH2          O— C    C    CH2
       |     |     |     CH3   |   |     |     |     CH3
      HC     C    CH—CH        |  HC     C    CH—CH
         \  / \  /      |      |     \  / \  /      |
           C   CH2      CO—————       C   CH2      COOH
           |                          |
          CH3                        CH3

              CH3            CH3
               |              |
       2HC     C              C   CH2
           \ /  \           /  \ /  \
      2HC    C    C—O—C    C    CH2
 3HC   |     |    |      |     |     |     CH3
  |    |     |    |      |     |     |      |
 HC—HC     C    CH     HC     C    CH—CH
  |    \   /  \  /        \  / \  /        |
HOOC   2HC    C             C   CH2       COOH
              |             |
             CH3           CH3
```

Per stabilire quale di queste lormole sia la vera, ho intrapreso lo studio della decomposizione dell'etere santonoso destrogiro. Così, se l'anidride si forma per gli ossidrili fenici di due molecole, dovrò ottenere formazione d'acqua, se fra un ossidrile fenico ed un carbossile, formazione di alcool etilico, e se fra i due carbossili formazione di ossido di etile. Sicchè, i prodotti della decomposizione potranno darmi dei criterii sulla costituzione di questa anidride.

La reazione, non è però così semplice come si crederebbe a priori, essa è invece molto complicata, e dà luogo alla formazione di diverse sostanze.

Ho introdotto in un pallone tubolato gr. 10,4 di etere etilico dell'acido destrosantonoso, e disposto l'apparecchio in maniera, da potere raccogliere i gas ed i liquidi, che si sarebbero potuti sviluppare. Scaldando a bagno di lega fra i 360-370° ottenni, sviluppo d'idrogeno, distillò un liquido oleoso, e rimase una sostanza, che per raffreddamento solidificò in una massa gialla vitrea.

Il liquido, che odorava fortemente di etere propionico, venne trattato con acqua; ed i due strati formatisi, uno acquoso superiore, e l'altro oleoso inferiore, separati per mezzo di un imbutino a rubinetto.

La parte acquosa presentava reazione fortemente acida, in una porzione di essa, per mezzo di reazioni caratteristiche, constatai la presenza dell'alcool; saturai il rimanente con barite in eccesso, vi feci passare una corrente di anidride carbonica e filtrai. Concentrato il liquido a b. m. fino a piccolo volume, ed aggiungendovi dell'alcool, ebbi il precipitato di un sale di bario cristallino. Raccolsi questo sale su filtro e lo seccai a 100°, quindi lo sciolsi in poca acqua a caldo e vi aggiunsi del nitrato di argento. Ottenni così, per raffreddamento, dei cristalli aciculari, che all'analisi stabilii essere di propionato di argento.

Infatti:

Da gr. 0,1254 da questo sale, ebbi, per calcinazione, gr. 0,0746 di argento metallico.

calcolato per $C^3H^5O^2Ag$	trovato
59,66 %	59,50

Il liquido oleoso venne distillato frazionatamente; a 78° passò l'alcool, che vi stava in soluzione, indi la temperatura si elevò rapidamente ed a 99° distillò l'etere propioni, che venne identificato saponificandolo con potassa acquosa e ricercandovi l'alcool e l'acido come sopra.

La massa vetrosa gialla, ripresa con etere, si sciolse in parte,

lasciando una polvere bianca, amorfa, insolubile anco nell'alcool, che chiamerò con A. La porzione sciolta dall' etere, per evaporazione del solvente, lasciò una massa vischiosa, che trattata cou potassa acquosa si sciolse in parte, lasciando una sostanza gelatinosa che chiamerò con B. La soluzione potassica diede, coll'anidride carbonica, un precipitato bianco, cristallino, ed il liquido filtrato, per aggiunta di acido cloridrico non depositò altra sostanza. Questo precipitato distillò in corrente di vapore, e raccolto e seccato nel vuoto a 80°, fuse a 112-113°, e per il suo comportamento ho riconosciuto essere il diidrodimetilnaftolo ottenuto già dal Prof. Cannizzaro (v. l. c.).

La polvere A fu fatta bollire a ricadere e lavata più volte alla pompa con etere, ossa, seccata nel vuoto a 80°, diede per analisi risultati, che conducono alla formola $C^{34}H^{42}O^{5}$, corrispondenti a due molecole di etere santonoso meno una molecola di acqua, e meno quattro atomi di idrogeno.

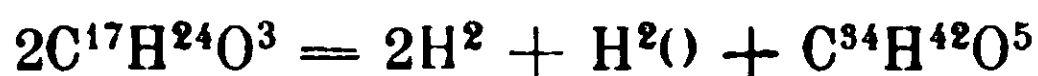
Per gr. 0,4058 di sostanza si ebbe gr. 1,1438 di CO^2 e gr. 0,2804 di H^2O.

	calcolato per $C^{34}H^{42}O^5$	trovato
C=	76,98 %	76,87
H=	7,92 %	7,67

Questa sostanza, saponificata in tubi chiusi a 220° con potassa acquosa, diede alcool ed un acido resinoso, il quale, cristallizzato prima dall'etere e ligroina e poi dall'alcool fonde a 170-175°. Mescolato con egual peso di acido levosantonoso non dà il racemo fusibile a 152-153°, dunque, non è l'acido santonoso, e per l'anidride da cui deriva potrebbe essere l'acido santonoso disidrogenato del tipo biidronaftalina.

Il fatto che, la sostanza così saponificata dà alcool etilico ed un acido, mostra che, l' ossietile è rimasto nella molecola legato al carbossile in forma di etere, e per la sua insolubilità nella potassa si deve ritenere che non contenga ossidrili acidi, nè ossidrili fenici liberi; e finalmente, per i risultati dell' analisi, se ne conclude che, essa è l'anidride dell'etere destrosantonoso, che ha perduto due atomi di idrogeno e due molecole del quale si sono saldate insieme eliminando una molecola di acqua dagli ossidrili

fenici; il che si può rappresentare colla equazione :

$$2C^{17}H^{24}O^{3} = 2H^{2} + H^{2}O + C^{34}H^{42}O^{5}$$

La sostanza B non si scioglie nemmeno nella potassa alcoolica all'ebollizione; ma si saponifica se trattata con potassa ed acqua in tubi chiusi a 220°, e dà alcool, ed un acido, il quale, cristallizzato dall'etere e ligroina e poi dall'alcool, si presenta in aghetti fusibili a 180° come l'acido destrosantonoso, ed è infatti identico, perchè, mescolato con eguale quantità di acido levosantonoso dà il racemo, che fonde a 152-153°. Il comportamento di questa sostanza B, è eguale a quello della sostanza A, e come essa sarebbe l'anidride dell'etere santonoso, formatasi similmente da due molecole di questo etere, per eliminazione di una molecola di acqua dagli ossidrili fenici, secondo l'equazione:

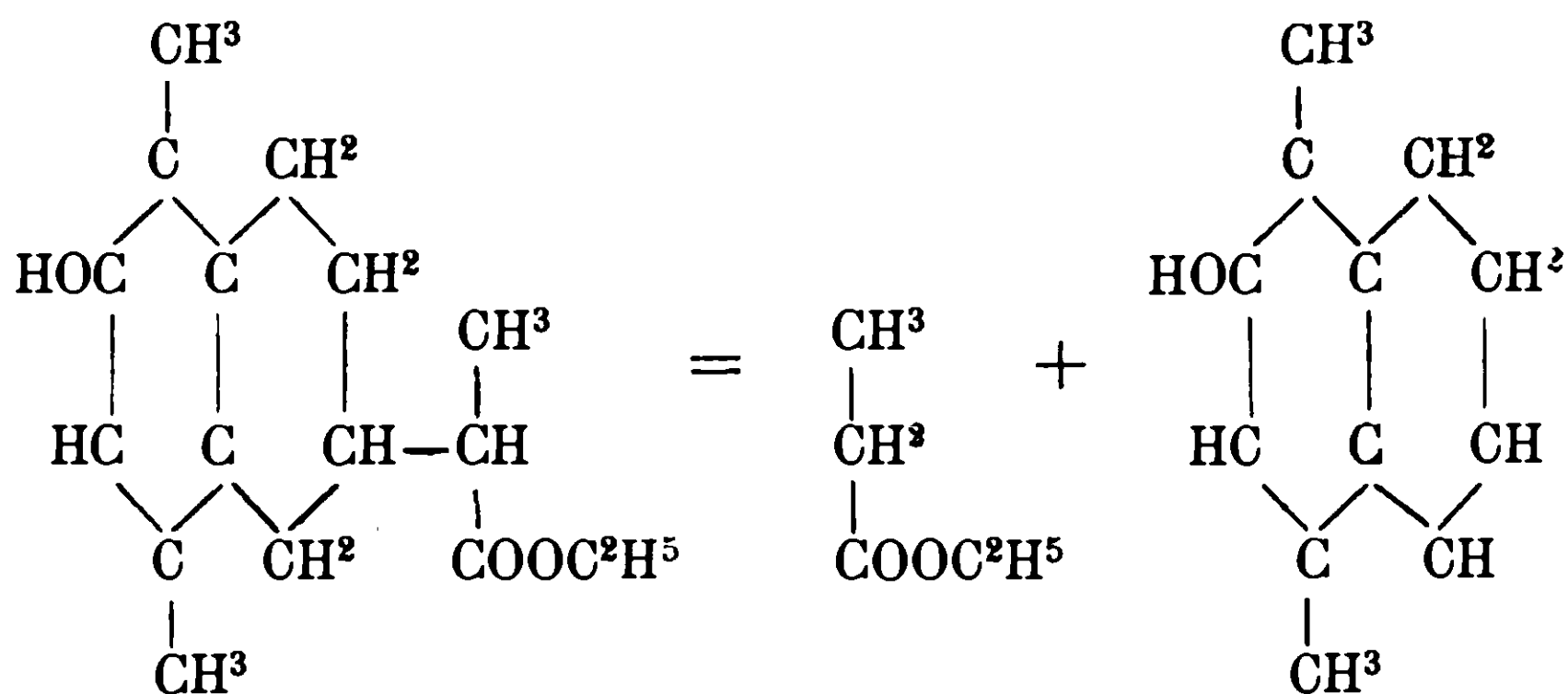
$$2C^{17}H^{24}O^{3} = H^{2}O + C^{34}H^{46}O^{5}$$

Se nella decomposizione dell'etere etilico dell'acido destrosantonoso si prolunga l'azione del calore e si eleva la temperatura a 280° si ha altro sviluppo di idrogeno, diminuisce il rendimento dell'anidride B ed aumenta quello della A, e ciò fa concludere logicamente che, questa si formi da quella per eliminazione d'idrogeno.

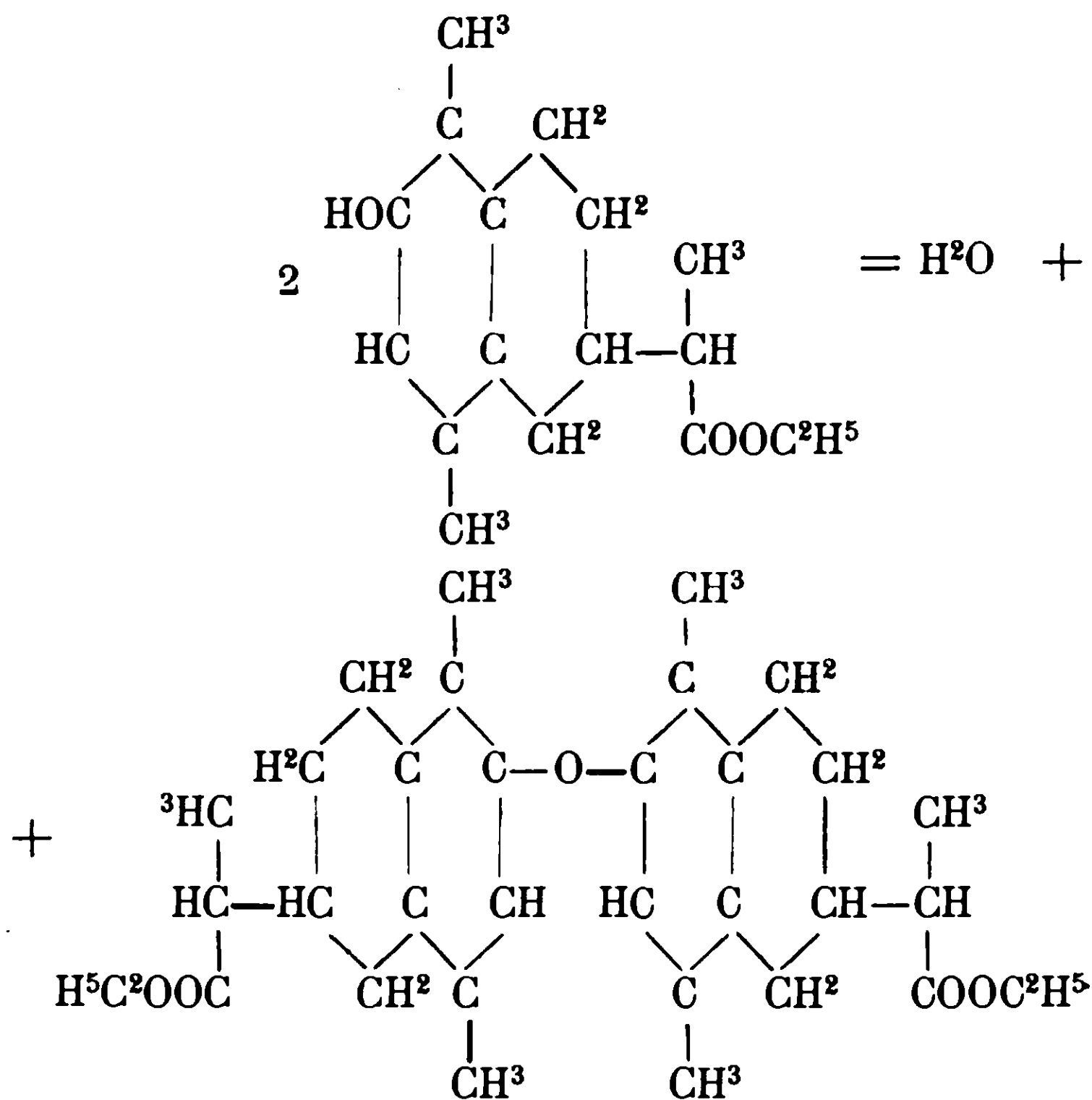
La presenza dell'alcool fra i prodotti di decomposizione dell'etere santonoso potrebbe far credere che, le dette anidridi si formino fra il carbossile di una molecola e l'ossidrile fenico dell'altra di questo etere. Se non che, insieme all'alcool si ha pure l'acido propionico, e queste due sostanze si trovano in quantità equimolecolari, e perciò devono originarsi dalla saponificazione del propionato di etile. Dunque, non formazione di alcool si ha nelle genesi delle anidridi, ma di acqua, e questa non si può vedere, perchè, a quella temperatura, in cui avviene la reazione, saponifica una parte dell'etere propionico sviluppantesi, ed al suo posto abbiamo l'alcool e l'acido propionico, e questi fatti vengono confermati col comportamento delle anidridi stesse.

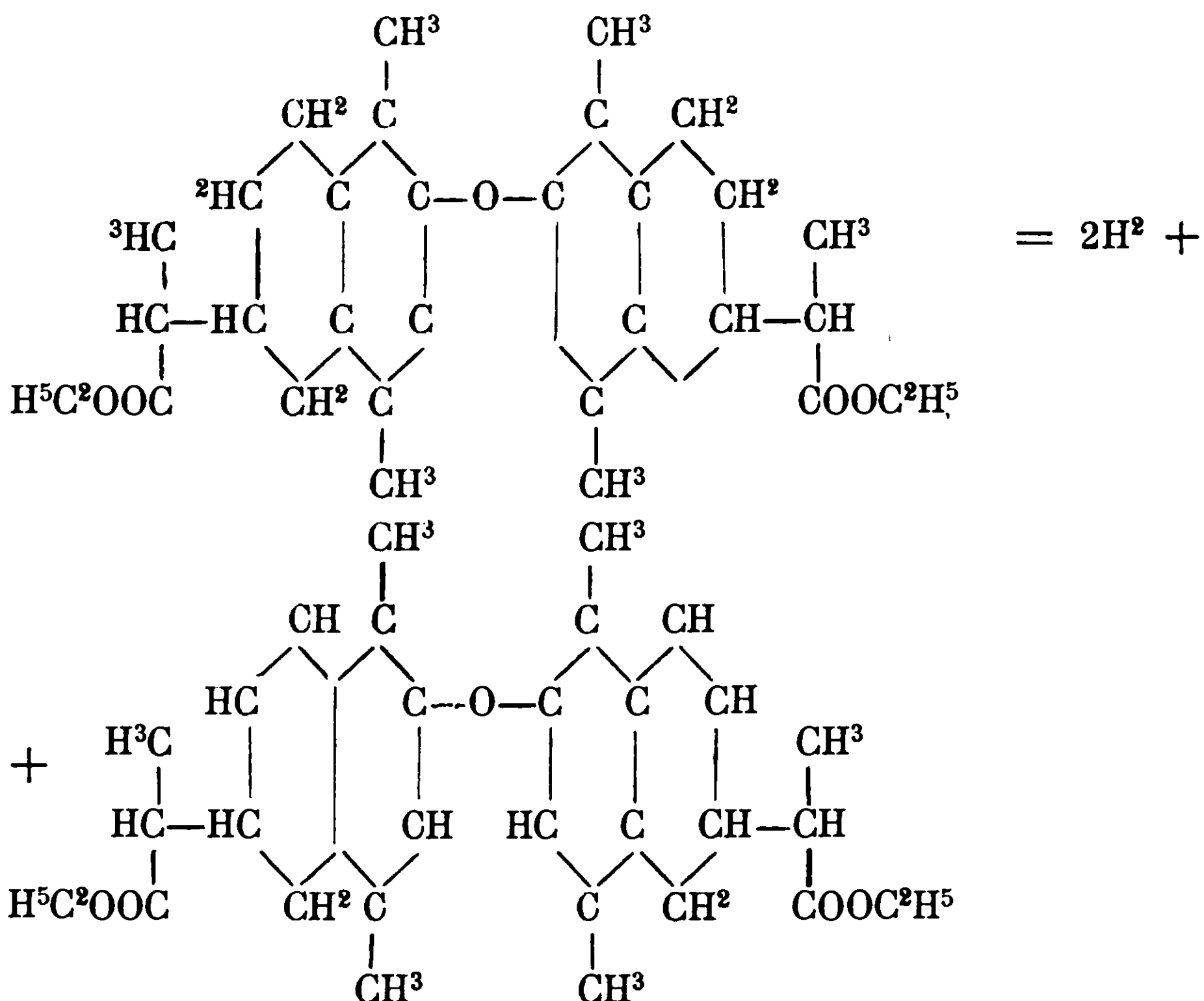
Ciò posto, la decomposizione dell'etere santonoso a 360-370° a pressione ordinaria si deve interpretare:

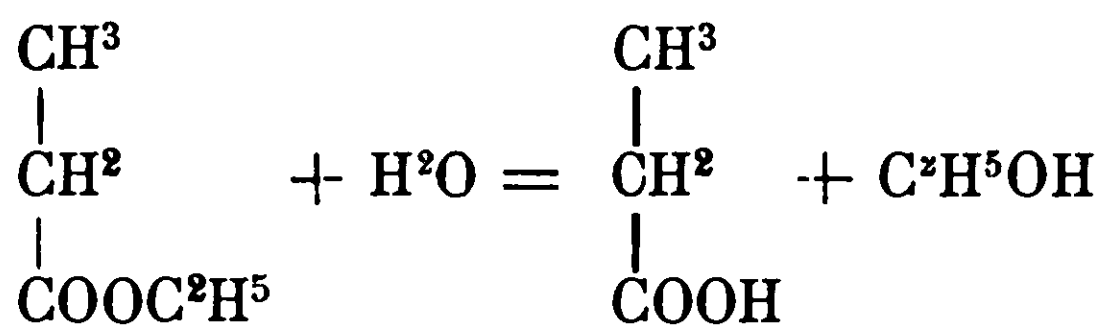
Una parte di questo etere si scinde nettamento in biidrodimetilnaftolo e propionato di etile.

```
      CH3                                               CH3
      |                                                 |
      C   CH2                                           C   CH2
    /   \ /  \                                        /   \ /  \
 HOC    C    CH2                                   HOC    C    CH2
  |     |     |    CH3             CH3        +     |     |     |
  |     |     |    |          =    |                |     |     |
 HC     C    CH—CH                 CH2             HC     C    CH
    \  / \  /      |               |                  \  / \  /
      C   CH2      COOC2H5         COOC2H5              C   CH
      |                                                 |
      CH3                                               CH3
```

E questa reazione è molto caratteristica, perchè serve a dipingere il distacco della catena propionica coll'idrogeno additivo.

L'altra parte, invece, perde una molecola di acqua dagli ossidrili fenici di due molecole, e dà l'anidride dell'etere santonoso

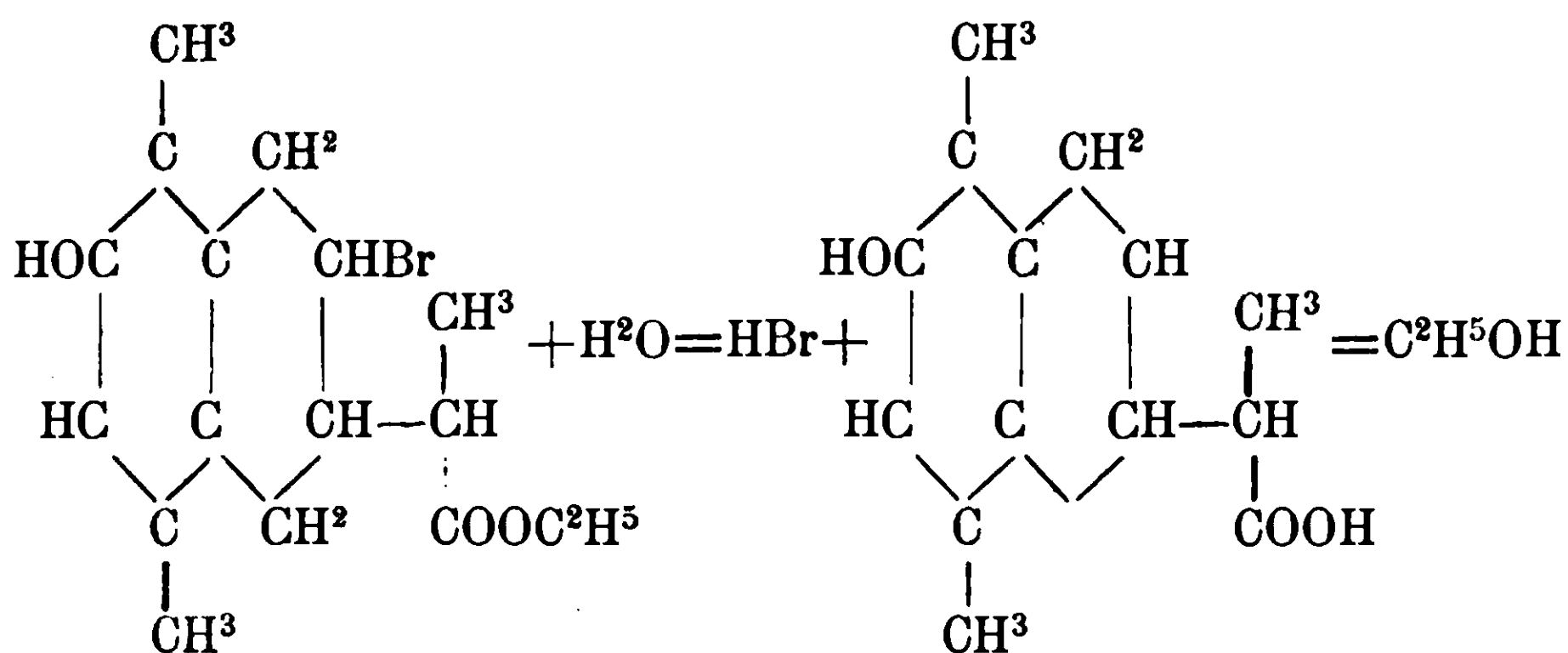
```
            CH3
            |
            C   CH2
          /   \ /  \
       HOC    C    CH2
   2    |     |     |    CH3       = H2O  +
        |     |     |    |
       HC     C    CH—CH
          \  / \  /      |
            C   CH2      COOC2H5
            |
            CH3

                     CH3            CH3
                     |              |
                CH2  C              C    CH2
               /   \/  \          /   \ /   \
           H2C     C    C—O—C     C     CH2
    3HC     |      |    |      |      |      |      CH3
+    |      |      |    |      |      |      |      |
    HC—HC          C    CH     HC     C     CH—CH
     |        \  /  \  /          \  / \  /         |
  H5C2OOC      CH2  C               C   CH2         COOC2H5
                    |               |
                    CH3             CH3
```

Questa anidride, alla sua volta, sviluppa due molecole d'idrogeno e dà l'anidride dell'etere santonoso disidrogenato, che non era stato ottenuto ancora

```
                         CH3          CH3
                          |            |
                   CH2    C            C    CH2
                  /   \  / \          / \  /   \
              2HC      C    C—O—C      C    CH2
      3HC       |      |    |     |    |     |      CH3          = 2H2 +
       |        |      |    |     |    |     |       |
      HC———HC          C    C     |    C    CH————CH
       |        \    /   \ /       \  /  \  /        |
   H5C2OOC        CH2    C          C                COOC2H5
                         |          |
                        CH3        CH3

                        CH3        CH3
                         |          |
                   CH    C          C    CH
                  /  \  / \        / \  /  \
               HC     |    C—O—C     C     CH
 +     H3C      |     |    |     |   |      |      CH3
        |       |     |    |     |   |      |       |
       HC———HC        |    CH    HC  C     CH————CH
        |       \    / \  /       \ / \   /         |
   H5C2OOC        CH2   C          C   CH2          COOC2H5
                        |          |
                       CH3        CH3
```

E finalmente, l'acqua formatasi, a quella temperatura, saponifica una parte del propionato di etile, dando alcool ed acido propionico:

```
   CH3                    CH3
    |                      |
   CH2       + H2O =      CH2     + C2H5OH
    |                      |
   COOC2H5                COOH
```

Volendo ottenere l'acido santonoso disidrogenato con un rendimento migliore, ho ripreso gli studii fatti in proposito dal dottore Andreocci [1]. Questi, scaldando a 260-270° l'etere α-bromo-destro-santonoso con potassa, aveva ottenuto un acido fondente a

[1] Rendiconti della R. Acc. dei Lincei voi. IV, 1° sem., fasc. 2°, Serie 5ª.

170^0 e per la genesi di esso aveva creduto essere l' acido santonoso con due idrogeni di meno

```
      CH3                                          CH3
      |                                            |
      C    CH2                                     C    CH2
     / \  /  \                                    / \  /  \
  HOC    C    CHBr                             HOC    C    CH
   |     |     |     CH3                        |     |     |     CH3
   |     |     |     |    + H2O = HBr +         |     |     |     |     = C2H5OH
  HC     C    CH — CH                          HC     C    CH — CH
     \  / \  /      :                             \  / \  /     |
      C    CH2     COOC2H5                         C           COOH
      |                                            |
      CH3                                          CH3
```

Ho mescolato in un palloncino 5 gr. di etere α-bromodestrosantanoso con 5 gr. di potassa e 5 cc. di acqua, e scaldato, primo lentamente fino ad evaporazione completa dell'acqua, indi a bagno di lega fino a raggiungere la temperatura di 270^0. Ottenni così una massa fusa bruna, che si sciolse completamente nell' acqua. Questa soluzione, sottoposta alla corrente di anidride carbonica, non diede tracce di naftolo, e precipitata con acido solforico diluito, diede una sostanza molle, giallo-bruna. che indurì quasi immediatamente. Raccolsi questa sostanza su filtro alla pompa, e nel liquido determinai il bromo.

Per gr. 5 di sostanza impiegata ebbi gr. 2,5890 di AgBr corrispondente al 22,03 $^0/_0$ di bromo, il teoretico è invece è 22,53 $^0/_0$.

Sciolsi il precipitato giallo-bruno in etere, ne precipitai con ligroina frazionatamente gran parte delle materie brune-vischiose e posi la soluzione paglierina ad evaporare nel vuoto. Ottenni così pochi cristalli mammellonarii giallicci, attaccati alle pareti del vaso, mentre al fondo di esso si depositò una sostanza vischiosa-gialla. Ho staccato meccanicamente questi cristalli e cercato decolorarli per ricristallizzazione, ma senza successo; e nemmeno bollendone la soluzione alcoolica con carbone animale sono riuscito ad averli bianchi. Essi fusero a $174-175^0$; ma erano così pochi, che non ne potei fare l' analisi. Ne ottenni altri dal vischio che si era depositato al fondo del vaso, ma questi fusero a $177-178^0$, e mescolati con i primi diedero all' analisi risultati, che fanno vedere essere un miscuglio di acido santonoso disidrogenato, e di acido santonoso

ripristinatosi forse per la distruzione di una parte della sostanza primitiva, come potrebbe credersi dalla presenza delle abbondanti resine.

Gr. 0,1612 di sostanza diedero, gr. 0,4310 di CO^2, e gr. 0,1121 di H^2O.

	calcolato per $C^{17}H^{24}O^{3}$	trovato	calcolato per $C^{17}H$[illegible]O^{3}
C=	72,50	72,98	73,17
H=	8,06	7,72	7,31

Ho provato, per ottenere migliore rendimento, di sostituire nella reazione, la soda alla potassa, ma senza successo, nè il riscaldamento dell'etere α-bromo di santonoso solo diede risultati migliori.

Ho intenzione di preparare gli acidi cloro santonosi e di studiare la loro decomposizione colla potassa, sperando poter ottenere più facilmente questo acido santonoso disidrogenato.

Roma. Laboratorio Chimico della R. Università.

Sul contegno della caffeina e della teobromina nell'organismo;

di MANFREDI ALBANESE [1].

Assistente di farmacologia all' Università di Strasburgo.

(*Giunta il 21 luglio 1895*).

Sul modo di comportarsi della caffeina nell'organismo non si conosce fin'ora nulla di sicuro; e, dei pochi sperimentatori che si sono occupati dell'eliminazione di questa sostanza, alcuni conclusero che essa passa immodificata nell'urina, altri invece sostennero che essa si decompone nell'organismo.

Lehmann [2] è il primo ad accennare che nè la caffeina nè la teo-

(1) Vedi Archivio di Farmacologia e Terapeutica 1° maggio 1895, e Archiv f. exp. Path. u. Pharm. vol. [illegible], p. 449.

(2) Lehrbuch der physiologischen Chemie. 1850, Bd. II, S. 367.

bromina si ritrovano nelle urine; egli trovò aumentata la quantità di urea emessa; non parla però nè del metodo di ricerca nè degli animali di esperienza.

Strauch (1) nell'urina di gatti, conigli e cani da lui trattati con caffeina, potè constatare la presenza dell'alcaloide, adoperando la precipitazione con acido fosfowolframico e la reazione del muresside. Non mi fermo a discutere le ricerche dello Schwenger (2) che avrebbe trovato la caffeina nell'urina dopo l'uso di caffè, essendo assolutamente insignificante la reazione da lui adoperata pel riconoscimento della caffeina (precipitato con soluzione di potassa jodo jodurata). Dragendorff (3) non trovò nemmeno tracce di caffeina nell'urina umana dopo l'uso di caffè, nè Hammersten (4) dopo l'uso di the o la somministrazione di gr. 0,06 di caffeina pura.

Schutzkwer (5) più recentemente riconobbe qualitativamente la caffeina nell'urina di un cane che ne aveva ricevuto 4 gr.. Nell'urina di un coniglio a cui ne erano stati iniettati sotto la pelle gr. 0,2 ne ritrovò il 6 %, e nelle feci di un altro coniglio dopo l'iniezione sottocutanea di gr. 0,2 ne riconobbe qualitativamente delle quantità piccolissime. Le altre ricerche intraprese per cercare nell'urina dei prodotti di trasformazione della caffeina diedero risultati negativi, onde l'autore conclude che probabilmente tutta la caffeina ingerita passa immodificata nelle urine. La reazione adoperata per l'identificazione dell'alcaloide, consistette sempre nella evaporazione con acqua di cloro.

Schneider (6), invece, da ricerche sull'uomo e sugli animali conclude che la caffeina, data a dosi medicamentose non si ritrova nell'urina, e che, solo dopo l'iniezione di 0,5 gr., una piccola parte passa immodificata nell'urina, dove si può facilmente riconoscere col metodo di Dragendorff, e viene alla conclusione che la caffeina per la più gran parte si decompone nell'organismo.

Di opinione del tutto opposta sono Maly e Andreasch (7), i quali

(1) Viertelj f. Pharm. 1867, Bd. 16.

(2) Der Nachweis des Chinin im Harn. Inaug.-Diss. Bonn, 1868.

(3) Beiträge zur gerichtlichen Chemie' 1871, S. 108.

(4) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 35, 1871.

(5) "Das Coffeïn und sein Verhalten im Thierkörper". Inaug.-Diss., Königsberg 1882.

(6) "Ueber das Schicksal des Coffeïns und Theobromins im Thierkörper". Inaug-Diss. Dorpat 1884.

(7) Monatsh. f. Chemie IV, S. 383.

in un lavoro di indole puramente chimica sulla caffeina, dedicano alcune pagine al suo contegno nell'organismo. Nell'urina di un cane che no aveva ricevuto gr. 0,1 ne avrebbero ritrovato gr. 0,066 cioè il 66 %, e aggiungono che in realtà la quantità di caffeina che passa nelle urine deve essere anche più considerevole; e avendo ricercato in queste, con resultato negativo, alcuni suoi prodotti di decomposizione (metilamina, acido dimetilparabanico, dimetilallossano) concludono: che è assai inverosimile che avvenga nell'organismo una scomposizione della caffeina, e che la maggior parte di essa e forse l'intera quantità viene eliminata come tale.

Si vede dunque che le ricerche fatte fin'ora non gettano molta luce sulla questione. Ed è strano osservare come gli autori dei due lavori più completi sull'argomento, Schutzwer e Schneider, collo stesso metodo di ricerca, e con resultati che non differiscono gran fatto fra loro, siano venuti a conclusioni tanto opposte: lo Schutzkwer, fondandosi esclusivamente sul fatto che non gli fu possibile trovare nell' urina prodotti di decomposizione della caffeina, ammette che questa attraversi immodificata l' organismo; mentre invece lo Schneider, più ragionevolmente, pensa che essa vi sia modificata, avendo osservato che la quantità di caffeina ritrovata da lui nell'urina è piccolissima in confronto alla dose somministrata.

Questo stato di cose era fatto per spingere a nuove ricerche, di cui pubblico qui i risultati.

I. Ricerche sulla caffeina.

1° *Esperienze sui cani.*

Era prima di tutto necessario di stabilire chiaramente se la caffeina passi come tale nell'urina, e scelsi a tale scopo il cane come oggetto di esperienza, poichè quest'animale ne può sopportare dosi considerevoli. I resultati negativi delle numerose ricerche preliminari fatti con piccole quantità di urina dopo l' ingestione di dosi medie di alcaloide, mi spinsero a ripetere la prova più in grande, pensando che in tal modo il resultato sarebbe più chiaro e più dimostrativo; e, lasciando da parte tutte le altre esperienze, ne citerò solo una in cui la quantità di sostanza somministrata era stata molto grande.

I. — Un cane di 12 Kg., nutrito esclusivamente con vitto carneo, riceve la caffeina a dosi rifratte in polvere, avvolta nella carne. L'esperimento durò dal 27 gennaio al 24 febbrajo 1894, nel qual tempo si somministrarono in tutto gr. 42,5 di sostanza; la quantità dell'urina restò costantemente al di sotto della normale.

L'urina raccolta fu precipitata con acetato basico di piombo in presenza di ammoniaca. Il filtrato liberato dall'eccesso di piombo con acido solforico, reso neutrale venne evaporato a bagno maria fino a consistenza sciropposa. Si sciolse il residuo in alcool bollente, si evaporò a secco l'estratto alcoolico, e il nuovo residuo così ottenuto, sciolto in poca acqua, venne precipitato con acido fosfowolframico in presenza di acido solforico. Il precipitato ben lavato fu scomposto con idrato di bario; si filtrò e dal filtrato si allontanò il bario facendovi gorgogliare una corrente di acido carbonico. Si filtrò di nuovo e si neutralizzò il filtrato con acido solforico, il quale eventualmente serve anche ad allontanare le ultime tracce di bario, e, occorrendo, si filtrò di nuovo. Il filtrato venne evaporato a secco a bagno maria, e il residuo estratto ripetutamente con cloroformio bollente; evaporato questo si ridisciolse il residuo dell'estratto cloroformico in acqua calda, si decolorò con carbone animale, si concentrò e si lasciò depositare. Ottenni così gr. 0,05 di piccoli cristalli bianchi aghiformi. L'esame ulteriore di questo preparato che poteva essere ritenuto come caffeina sembra escludere tale possibilità. La sostanza è poco solubile nell'acqua fredda, abbastanza nella calda, è poco solubile in cloroformio anche a caldo. La soluzione acquosa dà reazione neutrale. Svaporata a fuoco libero in presenza di acido cloridrico e di una traccia di clorato potassico, lascia un residuo rosso vivo che aumenta di intensità in un'atmosfera di ammoniaca e passa al violetto per l'aggiunta di una goccia di idrato potassico. Svaporata invece con acido nitrico lascia un residuo giallo pallido che rimane invariato e in atmosfera di ammoniaca, e per l'aggiunta di idrato potassico. L'acetato neutro di rame produce a caldo nelle sue soluzioni un precipitato bianco fioccoso; e il nitrato di argento un precipitato bianco gelatinoso solubile in ammoniaca, e che si riforma acidificando con acido nitrico. Si vede quindi che, benchè la forma cristallina e il metodo di preparazione potessero far credere che si trattasse di caffeina, in realtà non è così. Infatti quest'ultima svaporata in

presenza di acido nitrico lascia un residuo rosso che passa al porpora in atmosfera di ammoniaca e al violetto per l'aggiunta di idrato potassico, con l'acetato neutro di rame a caldo non dà che un lievissimo intorbidamento, non dà precipitato col nitrato di argento, ed è solubilissima in cloroformio.

Si deve dunque concludere che la caffeina data al cane per la via gastrica, anche a dosi elevate si decompone nell'organismo e non si lascia, col metodo adoperato, dimostrare nell'urina. Vedremo più oltre che coll'estrazione diretta dell'urina con cloroformio, dopo averla precipitata con acetato neutro di rame, vi se ne trovano delle tracce, ma questa quantità è talmente piccola, che non infirma affatto il resultato che la caffeina è decomposta nell'organismo del cane.

Quanto al suo assorbimento, benchè esso risulti completo dalle ricerche dello Schneider, pure ho creduto opportuno esaminare le feci. Le feci di un cane dopo l'ingestione di più di 3 gr. di caffeina, ridotte a una fina poltiglia, furono estratte ripetutamente con alcool bollente, il residuo dell'estratto alcoolico, svaporato a bagno maria, sciolto in acqua calda e filtrato, non diede affatto la reazione del muresside. È chiaro quindi che la caffeina data per lo stomaco è completamente assorbita.

Già Schutzkwer si era occupato di ricercare nell'urina eventuali prodotti di decomposizione o di trasformazione della caffeina con resultato negativo. Non vi trovò metilamina, ma solo una maggior quantità di acido urico, il che si spiega colla maggior concentrazione dell'urina che, dietro l'ingestione di caffeina, era emessa in quantità minore. Egli non trovò aumentata nemmeno la quantità di xantina, ed è peccato che non parli del metodo di ricerca che lo condusse a questo risultato; aggiunge che la quantità di creatinina non è aumentata. Perciò che riguarda quest'ultima le mie ricerche concordano con quelle dello Schutzkwer.

Determinai la creatinina nel precipitato fosfowolframico, estraendo ripetutamente il residuo dell'estrazione cloroformica con alcool bollente (v. pag. 301), all'estratto alcoolico aggiunsi soluzione alcoolica di cloruro di zinco, lasciando il liquido a sè fino a completa separazione dei cristalli di cloruro doppio di zinco e creatinina. Otteni in tal modo gr. 50,74 di quest'ultimo cioè gr. 31,5 di creatinina cioè gr. 1,08 al giorno, quantità che per un cane di 12 Kg. deve considerarsi come normale.

Si deve dunque ammettere che tutta la caffeina introdotta nello stomaco viene assorbita, e che essa è modificata o scomposta nell'organismo. Questo fatto già per se stesso non privo di interesse conferma l'opinione di alcuni sperimentatori, ma più di tutto spinge a studiare se si tratti di una completa distruzione della caffeina, o di una modificazione di essa in altri prodotti.

Sottoponendo l'urina di cane caffeinizzato a diversi trattamenti, notai sempre un fatto che indicava la presenza di derivati xantinici. Svaporando una piccola quantità di urina con acido cloridrico e una traccia di clorato potassico, in mezzo al colorito bruno dovuto ad impurità, si nota costantemente nel residuo una splendida colorazione rossa che passa al porpora in atmosfera di ammoniaca e al violetto per l'aggiunta di una goccia di idrato sodico. Questa reazione non si presenta, se, dopo aver precipitato l'urina con acetato di piombo e ammoniaca, si svapora nello stesso modo il filtrato; era dunque necessario di ricercare questi corpi nel precipitato prodotto dal piombo, e a tale scopo procedetti nel modo seguente.

II. — A un cane di Kg. 11 nutrito al solito esclusivamente con vitto carneo, si danno gr. 7 di caffeina a piccole dosi mescolate con la carne, dal giorno 5 fino al 10 giugno. L'urina raccolta fino all' 11 giugno che ammonta a 2 $^1/_2$ litri viene precipitata a caldo con idrato di bario, si filtra, e il filtrato vien precipitato con acetato di piombo in presenza di ammoniaca. Questo precipitato sospeso in acqua viene trattato con idrogeno solforato, filtrato bollente e lavato con acqua calda, il filtrato si concentra a bagno maria. Colla concentrazione si forma già a caldo una lieve crosta alla superficie. Si lascia allora raffreddare e si abbandona il liquido per 24 ore in luogo fresco. In tal modo si deposita una polvere bianco-bruniccia. Questo deposito vien raccolto sq di un filtro e lavato prima con acqua fredda e quindi con alcool, lo si scioglie in acqua bollente, si decolora la soluzione bollente con carbone animale, si filtra e si abbandona il filtrato alla cristallizzazione. Si deposita in tal modo una massa di piccoli cristalli bianchi aghiformi, che cristallizzata di nuovo dall'acqua bollente ammonta a gr. 0,376 e presenta i seguenti caratteri:

Cristallizza in cristalli aghiformi, bianchi, splendenti. Brucia sulla lamina di platino con odore di mandorle amare senza lasciar re-

siduo. Svaporata con acido cloridrico e una traccia di clorato potassico a fuoco libero, lascia un residuo colorato in rosso che passa al violetto per l' aggiunta di una goccia di idrato potassico, la stessa reazione si ottiene svaporando con acqua di cloro o di bromo, benchè meno intensamente. Se invece si svapora con acido nitrico resta un residuo giallo-paglia che si scioglie in un colorito giallo canario aggiungendo una goccia di idrato potassico. La sostanza è poco solubile in acqua fredda, abbastanza nella calda; quasi insolubile nell'alcool freddo, vi si scioglie abbastanza all'ebollizione, è insolubile in etere. Le soluzioni acquose hanno reazione neutrale. Essa è molto solubile in ammoniaca e nelle altre basi, poco nell'acido cloridrico. Il nitrato di argento produce nella sua soluzione acquosa un precipitato bianco gelatinoso facilmente solubile in ammoniaca: l'acetato neutro di piombo non vi produce alcun precipitato; l'acetato basico di piombo dà invece un ricco precipitato bianco specialmente in presenza di una traccia di ammoniaca, esso è insolubile a caldo. Il cloruro e il nitrato di mercurio dànno un precipitato bianco: l'acido picrico non ne dà alcuno. L'acetato neutro di rame a caldo produce un ricchissimo precipitato bianco-sporco. La sostanza sciolta nelle basi fisse viene precipitata dalla sua soluzione da una corrente di acido carbonico. Essa forma un cloridrato che cristallizza in lunghi aghi prismatici (2 cm.); questo sale viene decomposto dall'acqua.

I caratteri generali dimostrano che la sostanza appartiene al gruppo delle basi xantiniche, e alcune delle sue reazioni permettono già di differenziarla da altre basi del gruppo; per essere però in grado di caratterizzarla meglio, profittando del fatto che essa viene precipitata dall' acetato di rame, mi servii di un materiale di esperienza più esteso, impiegando un metodo d' estrazione che diede quantitativamente risultati ancora migliori.

III.—Due grossi cani ricevono, durante un periodo di 50 giorni, a piccole dosi miste con la carne in tutto gr. 200 di caffeina. Per tutto il tempo dell' esperienza i due animali furono nutriti esclusivamente con carne di cavallo, di cui ciascuno riceveva circa gr. 500 al giorno. La quantità totale delle urine emesse fu di 35 litri. Le urine man mano che venivano raccolte erano trattate con latte di calce in quantità sufficiente, indi filtravo, e il filtrato, acidificato leggermente con acido acetico, veniva trattato a caldo con

acetato neutro di rame. Il ricco precipitato formatosi raccolto e sospeso in acqua veniva decomposto con idrogeno solforato, e il precipitato di solfuro di rame estratto ripetutamente con acqua bollente, finchè una porzione del liquido filtrato non dava più alcuna reazione colorata svaporandolo in presenza di acido cloridrico e di una traccia di clorato potassico. Il liquore filtrato veniva concentrato a bagno maria finchè alla superficie si formava già a caldo una crosta cristallina; allora si lasciava raffreddare e la polvere bianco sporca depositatasi veniva sciolta in acqua calda e decolorata all'ebollizione col carbone animale. Il filtrato incoloro abbandonato a sè per 24 ore lasciava depositare i piccoli aghi bianchi caratteristici che cristallizzati ancora una volta dall' acqua bollente presentavano i caratteri generali descritti a proposito dell'esperienza II. Con tale metodo e colla concentrazione delle acque madri ottenni 20 gr. di sostanza pura. Da questa ottenni diversi preparati per l'analisi elementare.

Preparato I. — Una quantità di sostanza viene cristallizzata ripetutamente dall'acqua bollente. I cristalli tenuti nel vuoto su acido solforico fino a peso costante vengono prima della combustione tenuti durante 2 ore nel vuoto su acido solforico a 100°.

I. gr. 0,2600 di sostanza bruciati con cromato di piombo danno: gr. 0,0932 H_2O = 0,01035 H = 3,97 %; e gr. 0,4140 CO_2 = = 0,11289 C = 43,41 %.

II. gr. 0,2031 di sostanza bruciati con cromato di piombo dànno: gr. 0,0727 H_2O = 0,0087 H = 4,28 %; e gr. 0,323 CO_2 = = 0,08808 C = 43,36 %.

III. gr. 0,1705 di sostanza dànno secondo il metodo di Kjeldahl gr. 0,05572 N = 32,67 %.

Preparato II. — Una quantità di sostanza viene sciolta nell' alcool bollente; pel raffreddamento si deposita una polvere bianca amorfa che ridisciolta in acqua bollente e cristallizzata due volte da questa si presenta sotto l' aspetto degli aghi caratteristici. Si tengono questi nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e quindi per 2 ore nel vuoto su acido solforico a 100°.

I. gr. 0,2747 di sostanza bruciati con cromato di piombo dànno: gr. 0,1094 H_2O = 0,0116 H = 4,18 %; e gr. 0,4386 CO_2 = = 0,1196 C = 43,53 %.

II. gr. 0,2030 di sostanza col metodo di Kjeldahl dànno: gr. 0,06687 N = 32,94 %.

Preparato III. — Una quantità di sostanza viene sciolta a freddo in poca ammoniaca. Si precipita neutralizzando con acido acetico. Il precipitato bianco amorfo così ottenuto cristallizzato 2 volte dall'acqua bollente si presenta nell'aspetto caratteristico dei cristalli aghiformi bianchi splendenti. Si tengono questi nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e quindi per due ore nel vuoto su acido solforico a 100°.

I. gr. 0,1998 di sostanza, bruciati con cromato di piombo, dànno: gr. 0,0768 H_2O = 0,00853 H = 4,26 %; e gr. 0,3169 CO_2 = = 0,0864 C = 43,24 %.

II. gr. 0,1902 di sostanza, bruciati con cromato di piombo dànno: gr. 0,0690 H_2O = 0,00766 H = 4,02 %; e gr. 0,3037 CO_2 = = 0,0828 C = 43,53 %.

III. gr. 0,1688 di sostanza, col metodo di Kjeldahl, dànno: 0,05535 N = 32,73 %.

Preparato IV. — Ottenuto da un altro cane col solito metodo del rame, purificato con ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente. Tenuto su acido solforico nel vuoto fino a peso costante, e quindi per 2 ore nel vuoto su acido solforico a 100°.

Gr. 0,2185 di sostanza, bruciati con ossido di rame, dànno: gr. 0,0745 H_2C = 0,00827 H = 3,78 %; e gr. 0,3431 CO_2 = 0,09356 C = 42,82 %.

Il resultato dell' analisi elementare viene dunque a confermare, ciò che i caratteri generali facevano già suppone, cioè che si tratta di una monometilxantina, come si vede meglio dalla tabella seguente, in cui sono raccolte le cifre delle diverse analisi.

	Trovato %								
	Preparato I.			Preparato II.		Preparato III.			Prep. IV.
	I.	II.	III.	I.	II.	I.	II.	III.	
C	43,41	43,36	—	43,53	—	43,24	43,53	—	42,82
H	3,97	4,28	—	4,18	—	4,26	4,02	—	3,78
N	—	—	32,67	—	32,94	—	—	32,73	—

il che dà in media:

	calcolato per $C_6H_4N_4O_2$	trovato
C	43,37	43,31
H	3,61	4,08
N	33,71	32,78

La base da me estratta dall'urina di cane caffeinizzato è dunque una monometilxantina, probabilmente identica a quella che Salomon (¹) trovò in piccola quantità nell'urina normale e da lui chiamata *eteroxantina*. Resterebbe solo a vedere perchè le cifre dell'H sono quasi sempre troppo alte; fatto che mi costrinse a fare e a pubblicare un numero tanto grande di analisi. La sostanza da me analizzata era senza alcun dubbio completamente pura, e l'eccesso dell'H è quasi costante in tutte le determinazioni. Le analisi di Salomon, le sole che io conosca di questo corpo, non contando quelle di Gauthier (²) che ebbe fra le mani un prodotto evidentemente impuro, mostrano differenze anche maggiori; egli ottenne le cifre seguenti:

	I.	II.
C	42,07	43,86
H	4,02	4,35
N	33,22	32,77

L'argomento meriterebbe forse ulteriori ricerche, tanto più se si considera che le analisi della *xantina* danno presso a poco le stesse differenze, come si può vedere dalla seguente tabella:

% Calcolato per $C_5H_4N_4O_2$		Wohler u. Liebig (³)	trovato % Strecker (⁴) I.	Strecker II.	Strecker III.	Scherer (⁵) I.	Scherer II.
C	39,47	39,28	39,5	39,8	39,5	39,73	39,42
H	2,63	2,95	3,1	3,1	3,0	3,17	3,16
N	36,84	36,35	37,4	36,3	—	—	—

(¹) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, S. 3409.
(²) C. R. de l'Ac. dos Sciences vol. 98, p. 1523.
(³) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 26, S. 341.
(⁴) " " " " " Bd. 108, S. 141.
(⁵) " " " " " Bd. 112, S. 275.

Il resultato positivo delle ricerche tendenti a dimostrare la trasformazione della caffeina nell'organismo è un fatto di tale importanza da meritare di essere ben fissato e messo a riparo da ogni obbiezione; è dunque necessario di dimostrare chiaramente che la presenza della *monometilxantina* nell' urina dipende dalla caffeina ingerita. È a tale scopo che ho pensato di esaminare l' urina di cane normale. Ma prima di esporre il resultato delle mie ricerche credo utile far precedere uno sguardo generale su ciò che riguarda la presenza delle basi xantiniche nell'urina normale, lasciando naturalmente da parte l'aumento di queste basi in alcune forme morbose.

Già fin dal 1857 Strecker (1) aveva trovato la *xantina* $C_5H_4N_4O_2$ nell'urina umana normale, e Salomon (2) ne constatò più tardi la presenza nell' urina di cane. Baginsky (3), nell' orina di un cane nutrito con carne di cavallo, ne trovò solo traccie. L' *eteroxantina* $C_5H_3(CH_3)N_4O_2$ fu isolata da Salomon dall'urina umana e da quella di cane, di cui 27 litri ne contenevano quantità che l'autore non determina ma che certo non erano superiori ad alcuni centigrammi. La *paraxantina* $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ fu estratta dall'urina da Thudicum (4) e da Salomon (5) che, da 20 litri di urina, ne preparò alcuni cristalli. Pouchet (6) trovò nell' urina umana la *guanina* $C_5H_4N_4(NH)O$, che Pecile (7) trovò nell' urina di majale (0,006 in 1 litro). La presenza dell' *ipoxantina* $C_5H_4N_4O$ fu dimostrata da Salomon (8) nell'urina dell'uomo e del cane, Baginsky (9) in 1 litro di urina di un cane nutrito con carne ne avrebbe trovato gr. 0,008. Anche la *carnina* $C_7H_8N_4O_3$ si troverebbe, secondo Pouchet (10), in piccola quantità nell'urina normale. Infine negli ultimi

(1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **102**, 108.
(2) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XI , S. 414.
(3) " " " Bd. VIII.
(4) Annals of chem. medicine, vol. I, 1879.
(5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **16** e **18**.
(6) " Contribution à la connaissance des matières extractives de l'urine ". Thèse. Paris 1880.
(7) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **183**.
(8) Zeitschr f. physiol. Chemie XI.
(9) " " " VIII.
(10) Loco citato.

tempi Balke [1], da 1600 litri di urina umana, estrasse gr. 0,04 di una nuova base da lui chiamata *episarchina* $(C_4H_6N_3O)x$.

Dalle ricerche citate e da altre la cui letteratura completa si trova nel pregevole libro di Neubauer e Vogel [2], risulta che le basi xantiniche si trovano nell' urina in quantità minime, e che per prepararle furono necessarie spesso delle centinaia e a volte anche delle migliaia di litri di urina normale. È dunque evidente che la quantità relativamente grande di sostanza da me estratta dall'urina, proviene dalla caffeina somministrata. Pertanto per rendere più facile il confronto ho voluto trattare l'urina di cane normale collo stesso metodo con cui avevo trattato quella di cane caffeinizzato.

IV. — L'urina di un cane di 8 Kg. che non ha mai ricevuto caffeina, nutrito come al solito con vitto esclusivamente carneo, viene raccolta durante 4 giorni. Essa ammonta a 2 litri di reazione neutra. Dopo averla trattata con latte di calce, il filtrato, leggermente acidificato con acido acetico, venne precipitato a caldo con acetato neutro di rame. Allontanato il rame dal precipitato con l' idrogeno solforato, purificando con carbone animale il deposito prodottosi nel liquido filtrato concentrato a bagno maria, si ottengono gr. 0,011 di piccole croste cristalline lievemente colorite in giallo, che bruciano sulla lamina di platino senza lasciare residuo. Svaporando questa sostanza a fuoco libero in presenza di acido cloridrico e di una traccia di clorato potassico, rimane un residuo rosso che passa al porpora in atmosfera di ammoniaca, e diviene violetto per l' aggiunta di una goccia di potassa, svaporando in presenza di acido nitrico si ottiene la medesima reazione. La sostanza è poco solubile in acqua fredda, meglio nella calda, è solubile in ammoniaca. La soluzione ammoniacale dà col nitrato di argento un precipitato bruno, insolubile in eccesso di ammoniaca, solubile in acido nitrico. L'acetato neutro di piombo produce nelle soluzioni acquose della sostanza un lieve intorbidamento che scompare riscaldando; l' acetato basico di piombo vi produce un precipitato bianco-giallastro, insolubile a caldo, il nitrato di mercurio dà un precipitato bianco, l' acido picrico nessun precipitato;

(1) " Zur Kenntniss der Xanhinkörper „. Inaug.-Diss. Leipzig, 1893.

(2) " Anleitung zur Analyse des Harns „. IX Auflage, Wiesbaden 1890.

l' acetato neutro di rame dà a caldo un precipitato fioccoso grigiastro solubile in un eccesso di acido acetico.

V. — Le urine di un cane di 9 Kg. nutrito con vitto carneo e che da più di un mese non riceve più caffeina, raccolta durante 34 giorni ammontano a 15 litri. Col solito metodo della precipitazione con acetato neutro di rame si ottengono da esse gr. 0,08 di un prodotto identico a quello dell'esperienza precedente.

Da queste due esperienze risulta evidente la grande differenza fra l'urina normale e quella di cane caffeinizzato. Infatti, mentre l'urina dei cani dell' esperienza III, ha fornito gr. 0,57 di monometilxantina per litro, quella dell' esperienza IV e V, non ha dato che gr. 0,005 di basi xantiniche per litro, e questa differenza non è solo quantitativa, poichè in quest'ultimo caso si tratta non già di un'unica sostanza ma di un miscuglio di xantina (reazione coll' acido nitrico) di tracce di carnina (lieve intorbidamento con acetato neutro di piombo solubile a caldo) e forse anche eteroxantina.

La monometilxantina da me trovate nell'urina proviene dunque senza alcun dubbio dalla caffeina somministrata. Ora essendo la caffeina, come è noto, una trimetilxantina, il passaggio nell' urina di una quantità di monometilxantina ci mostra che nell'organismo i gruppi metilici si staccano dalla molecola; si tratta ora di vedere se la monometilxantina isolata sia da considerarsi como il prodotto finale della trasformazione della caffeina nell'organismo, o piuttosto come un prodotto intermedio del passaggio dalla caffeina in xantina e da questa in ammoniaca e per la nota sintesi in urea. In questo senso parla già fino ad un certo punto il fatto che della caffeina assorbita dall'organismo solo $^1/_{10}$ passa nell'urina allo stato di monometilxantina, le ulteriori ricerche sul modo di comportarsi di quest'ultima nell'organismo vengono in appoggio a quest'idea.

VI. — Un cane di 8 Kg. riceve il 28 novembre alle 5,30 pom. per iniezione ipodermica 1 gr. di monometilxantina sciolta in 30 cc. di acqua coll'aggiunta di una certa quantità di carbonato sodico. Dopo l'iniezione il cane è abbattuto e dolente, e sopravviene diarrea. La sera del 10 è sempre molto abbattuto e ha emesso una piccola quantità di urina. La mattina del giorno 11 si trova morto. Alla sezione si trovano focolai infiammatorii ai punti dell'iniezione

ed in alcuni anche un principio di suppurazione. I reni sono fortemente iperemici, gli altri organi sembrano normali. La vescica è vuota. Dall'urina emessa durante tutto il tempo dell' esperienza (200 cc.) si estraggono, col solito metodo del rame, alcuni milligrammi di una sostanza che dà le reazioni caratteristiche della monometilxantina.

VII. — A un altro cane di 4 Kg., di cui si sono preparati gl ureteri, si iniettano per la giugulare gr. 0,2 di monometilxantina sciolta in 25 cc. di acqua resa leggermente alcalina col carbonato sodico. Mi occuperò più oltre di ciò che riguarda la diuresi, qui mi fermerò solo su ciò che concerne l'eliminazione della sostanza iniettata. L' urina che fluisce dagli ureteri lascia depositare nella canula una quantità di piccoli cristalli bianchi riuniti in massa. L'urina raccolta (25 cc.) viene filtrata e i cristalli rimasti sul filtro danno le reazioni seguenti : Sono molto facilmente solubili in ammoniaca, difficilmente nell'acqua fredda, meglio nella calda. Le loro soluzioni danno, con acetato basico di piombo, un precipitato bianco insolubile a caldo. Svaporati con acido nitrico lasciano un residuo giallo-chiaro che rimane invariato in atmosfera di ammoniaca e si scioglie con colore giallo più carico per l' aggiunta di una goccia di potassa. Svaporando invece con acido cloridrico e una traccia di clorato potassico si ha un residuo rosso-vivo, che passa al porpora in atmosfera di ammoniaca e al violetto per l' aggiunta di una goccia di potassa. Quantità gr. 0,01. Si tratta quindi evidentemente di monometilxantina, e il suo depositarsi dall' urina neutrale non può sospendere se si pensa al modo di comportarsi delle sue soluzioni nella soda verso l'acido carbonico (v. pag. 304). L'urina filtrata, trattata al solito col metodo di rame fornisce alcuni cristalli di monometilxantina in quantità imponderabile.

È quindi dimostrato in modo evidente che la monometilxantina data al cane sia per la via sottocutanea che per quella intravenosa, viene scomposta quasi completamente dall' organismo, e che *essa quindi è da considerarsi come un prodotto intermedio della trasformazione della caffeina.*

Quanto al riconoscimento della caffeina nell'urina, si è visto più su (Esp. I) che il metodo della precipitazione con acido fosfowolframico diede resultati negativi. Aggiungo qui un' esperienza, in cui mi servii del metodo di Dragendorff, modificandolo nel senso

che estrassi l'urina con cloroformio solo dopo averne allontanato la monometilxantina precipitandola con l'acetato neutro di rame.

VII. — Un piccolo cane riceve nello spazio di 5 giorni gr. 3 di caffeina. Questa dose venne sopportata molto male dall' animale che presentò sintomi di avvelenamento abbastanza marcati. L'urina raccolta trattata con latte di calce e filtrata viene trattata al solito a caldo con acetato neutro di rame. Si filtra, e il filtrato, da cui si allontana il rame con l'idrogeno solforato, concentrato a bagno maria a piccolo volume, viene agitato parecchie volte con cloroformio. L'estratto cloroformico si evapora, e il residuo viene sciolto in acqua calda e decolorato con carbone animale, si concentra la soluzione acquosa chiara, si alcalinizza con idrato sodico e si agita parecchie volte con cloroformio. L' estratto cloroformico concentrato, evaporandosi alla temperatura ordinaria, abbandona dei lunghi cristalli aghiformi caratteristici che dànno tutte le reazioni della caffeina. La loro quantità ammonta a gr. 0,02, cioè il 0,66 $^0/_0$ della caffeina somministrata.

2° *Esperienze sui conigli.*

Per vedere fino a qual punto i fatti trovati possano estendersi alle altre specie di animali, volli intraprendere delle ricerche sul coniglio, e cominciai dall'esaminare l'urina di coniglio normale.

IX. — L'urina di 4 conigli raccolta durante 2 giorni viene trattata col metodo del rame come al solito. Il filtrato dal solfuro di rame concentrato a piccolo volume a bagno maria non lasciò nulla depositare, e, scolorato con carbone animale, non diede alcuna reazione colorata per l'evaporazione in presenza di acido cloridrico e di una traccia di clorato potassico.

Stabilito così che l'urina di coniglio normale non contiene basi appartenenti al gruppo della xantina, passai all' esame dell' urina di coniglio caffeinizzato.

X. — A ciascuno dei quattro conigli dell'esperienza precedente, nello spazio di 8 giorni si iniettano nello stomaco gr. 0,5 di caffeina, in tutto quindi gr. 2. Le urine delle 72 ore (900 cc. di reazione alcalina) vengono trattati col solito metodo del rame. In tal modo si ottengono gr. 0,104 di una polvere giallo-pallido che presenta i seguenti caratteri :

È poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, solubilissima in ammoniaca. Le sue soluzioni dànno: con acetato basico di piombo un precipitato bianco insolubile a caldo; coll'acetato neutro di rame a caldo un precipitato fioccoso bianco-giallastro; col nitrato di argento un precipitato bianco-gelatinoso solubile in acido nitrico; con cloruro e nitrato di mercurio precipitati bianchi; svaporati con acido cloridrico e una traccia di clorato potassico, o con acido nitrico, lasciano un residuo rosso-vivo che passa al violetto per l' aggiunta di una goccia di potassa. Non si tratta dunque di monometilxantina, ed è da ammettersi che la parte principale sia formata dalla xantina, senza poter pertanto escludere che altre basi dello stesso gruppo vi siano anche mescolate. La piccola quantità ottenuta non permise ulteriori manipolazioni che avrebbero potuto chiarire i dubbii.

Aggiungo un'ultima esperienza in cui la caffeina venne iniettata nelle vene.

XI. — Un coniglio di media grossezza riceve per la giugulare nello spazio di 2 ore gr. 0,2 di caffeina in 25 cc. d'acqua. L'urina raccolta durante tutta l'esperienza (4 ore e $^1/_2$) ehe ammonta a 90 cc. di reazione lievemente alcalina viene precipitata con acetato basico in presenza di ammoniaca. Nel precipitato decomposto si cerca col solito metodo del rame la monometilxantina con resultato negativo. Dal filtrato si allontana il piombo incompletamente con acido solforico e si completa la precipitazione con l' idrogeno solforato. Si concentra il filtrato dal piombo a bagno maria, lo si acidifica con alcune gocce di acido solforico e si agita ripetutamente con cloroformio. Si filtra l'estratto cloroformico, lo si concentra a piccolissimo volume e si aggiunge etere di petrolio, si raccoglie il precipitato così formatosi, si scioglie di nuovo in cloroformio, e si lascia evaporare questo alla temperatura ordinaria. Si ottengono così gr. 0,015 di caffeina cristallizzata in lunghi aghi setacei.

Da quanto ho brevemente esposto risulta dunque evidente che una piccola quantità di caffeina passa nell'urina immodificata (circa l'8 $^0/_0$). La maggior parte però viene modificata nell'organismo e, benchè non mi sia riuscito di dimostrare la monometilxantina nell'urina di coniglio caffeinizzato, si deve ammettere che anche qui, come nell'organismo del cane, avvenga una perdita di metili, fatto in favore del quale parla la presenza della xantina nell'urina.

3° *Esperienze sull'uomo.*

Da quanto sono venuto esponendo appare evidente la necessità di estendere le ricerche anche all'uomo, non solo per rendere più completo lo studio della trasformazione della caffeina nell'organismo, ma anche a causa delle differenze riscontrate nel contegno di questa nell'organismo dei diversi animali. E ho creduto opportuno di dividere le mie esperienze in tre serie, esaminando la mia urina : 1° dopo la completa astensione di bevande contenenti caffeina o teobromina; 2° dopo l'uso di the, caffè, ecc.; 3° dopo l'ingestione di caffeina.

XII. — Dal 4 luglio dell'anno scorso mi astenni assolutamente da qualunque bevanda o cibo contenente caffè, the, cioccolatta, ecc. Dall'urina raccolta dal 10 al 12 luglio (48 ore), che ammontò a litri 2,2, ottenni, col solito metodo del rame, gr. 0,03 di una fina polvere giallo-pallida, che, esaminata, risultò composta per la maggior parte di xantina, e in cui non era dimostrabile la presenza di monometilxantina.

XIII. — Durante il mio regime abituale di vita, prendendo due tazze di caffè forte e una di the al giorno, raccolsi la mia urina di 48 ore (litri 3,3). Col metodo solito del rame ottenni gr. 0,132 di una sostanza composta per la maggior parte di xantina, probabilmente mista ad altre basi del gruppo, anche qui mancava la monometilxantina. Dal filtrato dal rame estratto con cloroformio, non ottenni alcuna traccia di caffeina.

È quindi evidente che tutta la caffeina introdotta cogli alimenti viene scomposta dall'organismo umano, *producendo un aumento considerevole delle basi xantiniche contenute nell'urina*, fatto degno di richiamare l'attenzione degli sperimentatori.

XIV. — Allo scopo di vedere come si comporta la caffeina introdotta direttamente nell'organismo umano presi, nello spazio di 3 giorni, gr. 2 di caffeina. Le urine raccolte furono trattate col solito metodo del rame, e il precipitato e il filtrato esaminati separatamente.

Precipitato.—Da questo, col solito metodo di purificazione, ottenni gr. 2 di una sostanza bianca, polverosa, pesante, che non motrava alcuna tendenza a cristallizzare in aghi come la monometilxantina e esaminata al microscopio si mostrava costituita da piccoli fram-

menti cristallini. La sostanza era pochissimo solubile in acqua fredda meglio nella calda, molto solubile in ammoniaca anche diluitissima. Le soluzioni acquose davano reazione neutra. Svaporata con acido nitrico diede un residuo rosso che in presenza di una goccia di potassa passava al violetto. Una determinazione di azoto, nella sostanza purificata con successive cristallizzazioni dall'acqua calda diede il resultato seguente:
Gr. 0,1155 di sostanza contengono 0,03581 N
cifre che parlerebbero per una dimetilxantina:

	calcolato per $C_7H_8N_4O_2$	trovato
N	31,11 %	31,0

Filtrato. — Se ne allontana il rame coll'idrogeno solforato. Si concentra il filtrato a bagno maria, si agita parecchie volte con cloroformio, in soluzione acida. Si svapora il cloroformio, si scioglie il residuo in acqua bollente, si decolora col carbone animale, si concentra la soluzione e si agita con cloroformio in soluzione alcalina (soda). L'estratto cloroformico concentrato, abbandona evaporandosi alcuni cristalli di caffeina in quantità tanto esigua da non potersi determinare.

Da quanto sono venuto esponendo mi sembra che il modo di comportarsi della caffeina nell'organismo sia stabilito in modo evidente. Risulta dalle mie ricerche che solo una piccola parte della caffeina somministrata viene eliminata colle urine; la parte principale viene dall'organismo modificata in modo che, collo staccarsi graduale dei gruppi metilici dalla molecola, si trasforma in xantina, la quale è a sua volta da considerarsi come punto di partenza per la trasformazione definitiva in ammoniaca ed urea. Fra i prodotti intermedii merita speciale attenzione la monometilxantina da me isolata dall'urina di cane. Mentre essa fin'ora era stata preparata dall'urina normale in piccolissime quantità (Salomon in 1000 litri di urina ne trovò 1 gr.) ottenuta difficilmente ed in stato impuro per sintesi da Gauthier [1] le mie ricerche danno un

[1] C. R. de l'Ac. des Sciences vol. 98, p. 1523.

modo di preparazione facile e abbondante che mi ha anche messo in grado di intraprendere lo studio farmacologico di questo corpo, Le mie esperienze spiegano anche perchè gli altri sperimentatori abbiano ottenuto risultati tanto diversi e contradditorii. Questi in parte sono dovuti al diverso modo di comportarsi della caffeina nelle diverse specie di animali, in parte al metodo usato per la ricerca della sostanza. Essi infatti estrassero direttamente l'urina con cloroformio, senza averne prima allontanato la monometilxantina, e ricercarono nell'estratto cloroformico la caffeina colla reazione di Weidel; ora la monometilxantina passa in quantità sufficienti dalla soluzione acquosa nel cloroformio e dà in modo veramente squisito la reazione di Weidel.

II. Ricerche sulla diuresi da monometilxantina.

Come è ben noto la caffeina come diuretico agisce in modo molto diverso nei diversi animali, così mentre nel coniglio produce diuresi marcatissima nel cane invece non ha alcun effetto. Questo fatto che si trova notato da quasi tutti gli autori, ho potuto constatarlo io stesso durante il corso delle mie ricerche nelle quali ho dovuto per lungo tempo somministrare la caffeina a numerosi animali. Ora mettendo questo fatto in rapporto coll'altro da me osservato cioè che nell'urina di cane caffeinizzato si trova in quantità notevoli la monometilxantina, mentre che la caffeina che vi passa immodificata non raggiunge nemmeno il 0,7 $^0/_0$; e invece nell'urina di coniglio non si trova aflatto monometilxantina ma la quantità di caffeina immodificata raggiunge il 7 $^0/_0$; sorge spontanea l'idea che questi due fenomeni siano intimamente legati fra loro. In altri termini cioè che l'azione diuretica si esplichi solo quando la caffeina arriva come tale in contatto coll'epitelio renale, e che perciò nel cane la quantità dell'urina non è aumentata, perchè la caffeina essendo scomposta interamente nell'organismo non arriva fino ai reni o almeno vi arriva in quantità tanto piccola da non potere spiegare la sua azione sull'epitelio; mentre invece nel coniglio passando pel rene una quantità di caffeina notevolmente maggiore si ha la diuresi.

Ora è chiaro che se la diuresi dipende solo dal passaggio della caffeina per il rene, siccome nel cane questa vi passa in quantità

notevole allo stato di mouometilxantina, quest' ultima non deve possedere azione diuretica. Che nel cane sia effettivamente così si è già visto dalle esperienze sulla caffeina, per rendere però questo fatto più evidente pubblico qui un'esperienza fatta su di un cane di cui si erano preparati gli ureteri e a cui si iniettò per la giugulare una soluzione di monometilxantina in acqua resa alcalina con carbonato sodico.

Esperienza XIV.

Cane di Kg. 4,2 (preparazione della giugulare, e dei due ureteri). Alle ore 4 si iniettano sullo stomaco gr. 3 di idrato di cloralio.

Tempo	Quantità di urina in cc.	Osservazioni
4^{40}—4^{50}	—	Si iniettano nella giugulare cc. 25 di soluzione fisiologica di cloruro sodico.
5 —5^{10}	0,4	
5^{10}—5^{20}	0,6	
5^{20}—5^{30}	0,5	
5^{30}—5^{40}	0,6	
5^{40}—5^{45}	—	Per la giugulare cc. 10 di soluzione di monometilxantina al 0,8 %.
5^{40}—5^{50}	1	
5^{50}—6	1,2	
6 —6^{5}	—	Per la giugulare cc. 15 di soluzione di monometilxantina al 0,8 %.
6 —6^{10}	0,2	
6^{10}—6^{20}	0,2	
6^{20}—6^{30}	0,8	
6^{30}—6^{40}	0,4	
6^{40}—6^{50}	0,1	Si sospende l'esperienza. L' animale si mostra completamente normale. Ha ricevuto in tutto gr. 0,2 di monometilxantina.

Si vede dunque che la monometilxantina iniettata nelle vene del cane non ha azione diuretica. L'esperienza seguente mostra il suo modo di comportarsi nel coniglio.

Esperienza XV.

Coniglio di Kg. 2,2 (preparazione della giugulare, canula vescicale).

Tempo	Quantità di urina in oc.	Osservazioni
5^{10}—5^{20}	—	Si iniettano per la giugulare cc. 15 di soluzione fisiologica di cloruro sodico.
5^{20}—5^{30}	0,5	
5^{30}—5^{40}	0,6	
5^{40}—5^{50}	0,6	
5^{50}—6	0,6	
6 —6^{5}	—	Per la giugulare cc. 5 di soluzione di monometilxantina al 0,8 %.
6 —6^{10}	5	
6^{10}—6^{20}	3,5	
6^{45}—6^{55}	2	
6^{55}—7	—	Per la giugulare cc. 5 di soluzione di monometilxantina al 0,8 %.
6^{55}—7^{5}	7,8	
7^{5}—7^{15}	3,2	
7^{15}—7^{20}	—	Per la giugulare oc. 10 di soluzione di monometilxantina al 0,8 %.
7^{15}—7^{25}	22	
7^{25}—6^{30}	5,6	
7^{30}—7^{35}	1,6	
7^{35}—7^{40}	1,6	Si sospende l'esperienza. L'animale è completamente normale, ha ricevuto in tutto gr. 0,16 di monometilxantina in 20 oc. di acqua.

Per vedere se e in qual misura questo aumento della diuresi sia dovuto alla presenza del carbonato sodico aggiunto per sciogliere la monometilxantina, nell' esperienza che segue si cominciò dall'iniettare nella vena una certa quantità di soluzione fisiologica di cloruro sodico contenente presso a poco la medesima quantità di carbonato sodico che vi era aggiunta alla soluzione di monometilxantina.

Esperienza XVI.

Coniglio di Kg. 2,1 (preparazione della giugulare, canula vescicale).

Tempo	Quantità di urina in cc.	Osservazioni
11^{30}—11^{40}	0,5	
11^{40}—11^{50}	0,3	
11^{50}—12	0,2	
12 —12^{5}	—	Per la giugulare cc. 5 di soluzione fisiologica di NaCl contenente Na_2CO_3.
12^{5} —12^{10}	0,2	
12^{10}—12^{20}	0,2	
12^{20}—12^{25}	—	Per la giugulare cc. 10 della medesima soluzione.
12^{20}—12^{30}	0,9	
12^{30}—12^{40}	0,6	
12^{40}—12^{45}	—	Per la giugulare cc. 10 della medesima soluzione.
12^{40}—12^{50}	2,2	
12^{50}—1	1,2	
1 —1^{5}	—	Per la giugulare cc. 6 di soluzione di monometilxantina (0,1 gr. in 15 cc. di acqua).
1 —1^{10}	6,2	
1^{10}—1^{20}	2,4	
1^{20}—1^{25}	—	Per la giugulare cc. 9 di soluzione di monometilxantina (gr. 0,1 in 15 cc. di acqua).
1^{20}—1^{30}	23	
1^{30}—1^{40}	5,6	
1^{40}—1^{50}	2,2	
1^{50}—2	1	
2 —2^{10}	1	
2^{10}—2^{20}	1	
2^{20}—2^{30}	1	Si sospende l'esperienza. Il coniglio sembra in tutto normale. Ha ricevuto in tutto gr. 0,1 di monometilxantina in 15 cc. di acqua.

Ecco dunque che contrariamente alle previsioni la monometilxantina ha nel coniglio una azione diuretica veramente imponente; la quantità di urina emessa dopo la somministrazione della sostanza arriva a più di *40 volte* del normale. Non voglio qui entrare in considerazioni farmacologiche sulla monometilxantina, basterà solo notare che questa, per ciò che riguarda la diuresi, si comporta nel cane e nel coniglio in modo del tutto analogo alla caffeina. In fatti, mentre nel coniglio la diuresi raggiunge delle cifre di molto superiori a quelle della caffeina, nel cane al contrario non si ha alcun effetto diuretico e si può anzi dire che la quantità di urina è diminuita. La questione delle differenze tra cane e coniglio, quanto alla diuresi rimane quindi insoluta, e non si fa che estendere alla monometilxantina quel che riguarda la caffeina.

III. Ricerche sulla teobromina.

A completare questo mio studio rimaneva a conoscere il contegno della teobromina nell'organismo, essendo specialmente interessante vedere se questa base, contenendo un metile di meno che la caffeina, dia come prodotto intermedio la monometilxantina, o se invece perdendo anch'essa due metili come la caffeina non desse piuttosto della xantina.

Ritenendo le precedenti mie ricerche sulla caffeina più che sufficienti a fissare in modo generale i punti principali della questione, e credendo perciò inutile ripetere punto per punto per la teobromina quello che già avevo fatto sulla caffeina, mi limitai a indagare il contegno della teobromina nell'organismo del cane.

XVII. — Durante 10 giorni diedi a un cane di media grossezza 10 gr. di teobromina pura, a dosi rifratte, mista con la carne. L'urina raccolta venne al solito precipitata con latte di calce, e il filtrato reso debolmente acido con acido acetico, trattato a caldo con acetato neutro di rame. Si esaminarono separatamente filtrato e precipitato.

Precipitato. — Venne decomposto con idrogeno solforato, e il precipitato di solfuro di rame fu estratto ripetutamente con acqua bollente. Il liquore filtrato concentrato a piccolo volume a bagno maria, lasciò depositare, col raffreddamento una polvere cristallina bianco-rossiccia che sciolta in acqua bollente, decolorata con car-

bone animale, lasciò depositare una polvere cristallina bianca. Questa venne sciolta in una piccola quantità di ammoniaca diluita, e la soluzione filtrata venne neutralizzata con acido acetico. Il precipitato amorfo venne cristallizzato ripetutamente dall'acqua bollente e si ottennero in tal modo gr. 2 di una sostanza bianco splendente, cristallizzata in aghi che presentava tutti i caratteri e le reazioni generali della monometilxantina. Una combustione con cromato di piombo diede le cifre seguenti:

Gr. 0,1721 di sostanza diedero: gr. 0,0640 H_2O=0,00711 H=4,13 %;
gr. 0,2728 CO_2 = gr. 0,07439 C = 43,22 %.

	% calcolato per $C_6H_6N_4O_2$	trovato
C	43 37	43,22
H	3,61	4,13

Filtrato. — Se ne allontanò il rame coll'idrogeno solforato, e si estrasse 8 volte con cloroformio il filtrato concentrato a bagno maria a piccolo volume. Evaporato il cloroformio, il residuo venne sciolto in una piccola quantità di idrato sodico. Si neutralizzò la soluzione con acido acetico, e il precipitato disciolto in acqua calda, decolorato con carbone animale, e cristallizzato dall'acqua diede gr. 0,3 di una polvere bianca che presentava tutti i caratteri della teobromina.

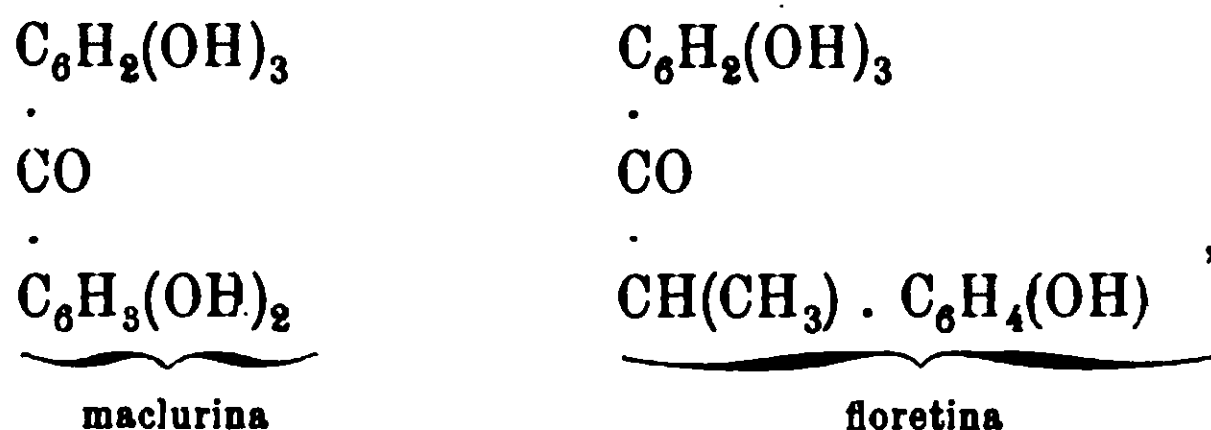
Le feci raccolte durante tutto il periodo dell'esperienza, furono estratte con alcool bollente, e il residuo dell'estratto alcoolico evaporato, sciolto in soluzione acquosa di soda in piccola quantità. Questa soluzione fu estratta ripetutamente con cloroformio, che evaporato lasciò un piccolissimo residuo giallo che diede la reazione del muresside.

La teobromina si comporta adunque in modo analogo alla caffeina solo passa immodificata nelle urine una quantità più considerevole (3 %), e aoche la quantità di monometilxantina che vi si trova è molto più grande, infatti, mentre della caffeina passa nell'urina il 10 % allo stato di monometilxantina, della teobromina, se ne ritrova allo stato di monometilxantina il 20 %. Ambedue questi fatti parlano per una decomposizione meno energica e meno completa della teobromina nell'organismo, il che ha il suo riscontro anche nel modo di comportarsi di quest'ultima verso gli agenti di ossidazione fuori dell'organismo.

Sulla costituzione della maclurina e della floretina; memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 10 luglio 1895*).

Lo scorso anno abbiamo pubblicato una breve Nota [1] sulla maclurina e floretina, nella quale abbiamo esposto le ragioni per cui queste due sostanze ci sembravano essere piuttosto chetoni che eteri misti o composti, come era stato ammesso fino allora dalla maggior parte dei chimici. Secondo la nostra supposizione alla maclurina ed alla floretina erano da attribuirsi le seguenti formole:

$C_6H_2(OH)_3$	$C_6H_2(OH)_3$
$\cdot$	$\cdot$
CO	CO
$\cdot$	$\cdot$
$C_6H_3(OH)_2$	$CH(CH_3) \cdot C_6H_4(OH)$,
maclurina	floretina

perchè queste due sostanze danno per ebollizione con anidride acetica ed acetato sodico dei prodotti di condensazione simili a quelli che si ottengono da certi ossichetoni.

Dopo la nostra pubblicazione comparvero due lavori uno di König e von Kostanecki [2] sulla maclurina e l'altro di H. Abbott Michael [3] sulla floretina, i quali, come si vedrà, vennero direttamente a confermare le nostre vedute.

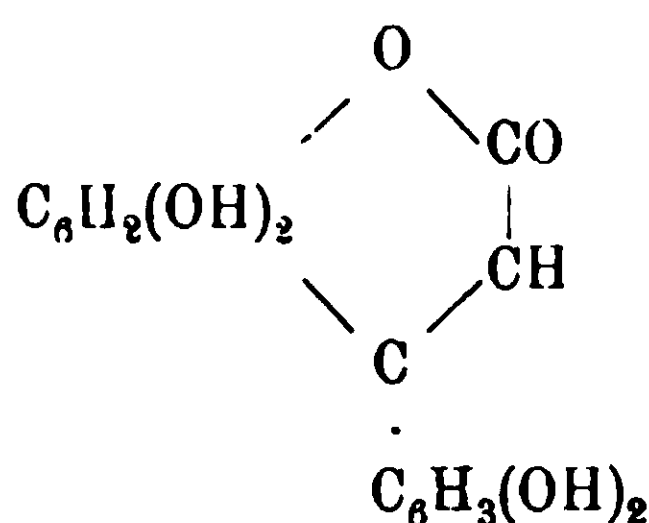
Von Kostanecki, partendo anche egli da un concetto simile al nostro, ottenne dalla maclurina, col metodo del Schotten, un etere pentabenzoilico e contribuì in questo modo ad accertare maggiormente la formola chetonica. Tenendo perciò conto dei risultati di questo autore e dei nostri si può, crediamo, affermare ora con certezza, che la maclurina è il *2 . 4 . 6, 3 . 4-pentaossibenzofenone.*

(1) Gazz. chim., **24**, II, pag. 118.

(2) Berichte, **27**, pag. 1994 e 2000.

(3) Ibid, **27**, pag. 2686.

Il prodotto da noi descritto lo scorso anno è quindi il *tetraacetato* della corrispondente *tetraossifenilcumarina :*

$$C_6H_2(OH)_2 \left< \begin{array}{l} O - CO \\ \quad\;\; | \\ C = CH \end{array} \right. \qquad \begin{array}{c} C \\ \cdot \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array}$$

che noi non abbiamo potuto ottenere fin' ora perfettamente pura allo stato libero.

La maclurina è una interessante sostanza, perchè ad essa possono ricondursi, quale composto fondamentale, alcuni corpi che si rinvengono nella corteccia di Coto o che si possono da questi ottenere. Le seguenti " *Cotoine* " [1] stanno, come si vede, in stretta relazione colla maclurina :

Nome	Formola	Punto di fusione
Maclurina. .	$C_6H_2(OH)_3 . CO . C_6H_3(OH)_2$	
Cotogenina .	$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_2(OH)_2$	127°
	$C_6H_2(OCH_3)_2(OH) . CO . C_6H_3(OCH_3)(OH)$	154-154°,5
	$C_6H_2(OCH_3)_2(OH) . CO . C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$	150-151°
	$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OCH_3)(OH)$	180°
	$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OCH_3)_2$	157°
	$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$	162°
Protocotoina.	$(C_6H_2(OCH_3)_2(OH) . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$	141-142°
Ossileucotina	$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$	134-135°

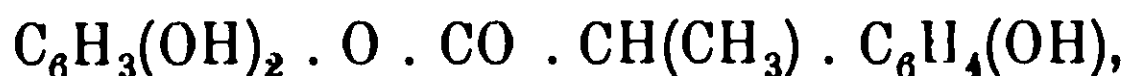
Già tre anni fa [2] noi abbiamo supposto tale relazione fra la

(1) Questa Gazzetta chimica **22**, I, (1892), pag. 491 e 492.

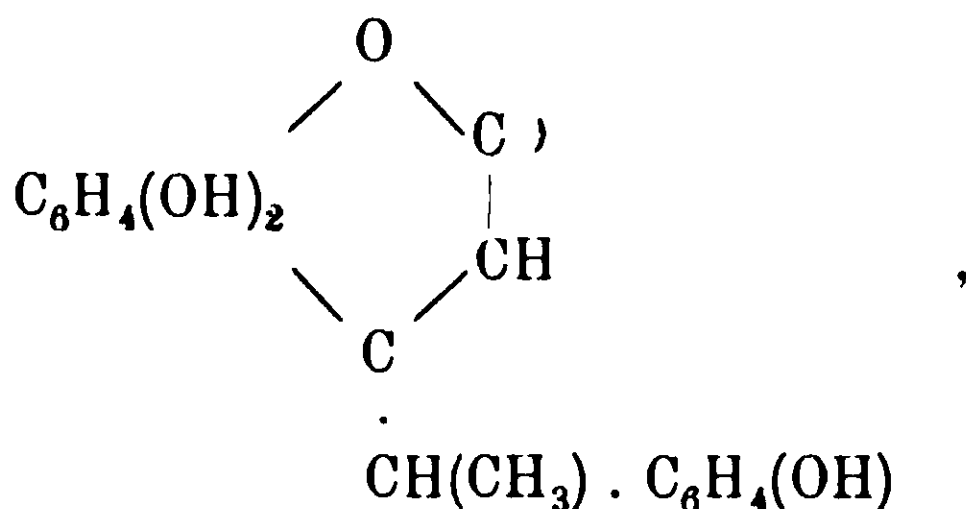
(2) Gazz. chim., XXII, I, (1892), pag. 490.

maclurina ed alcune "*Cotoine*" ed ora siamo lieti che la nostra previsione si sia confermata pienamente.

Sulla floretina è comparsa, come abbiamo detto, dopo il nostro lavoro una Nota di Abbot Michael, in cui è descritto un derivato acetilico della floretina, il quale fonde a 94°, che conterrebbe soltanto tre gruppi acetilici; questo fatto, anche se fosse vero, non basterebbe a rendere probabile la formola:

$$C_6H_3(OH)_2 . O . CO . CH(CH_3) . C_6H_4(OH),$$

come suppone A. Michael, fortunatamente però ogni discussione in proposito diviene superflua, perchè il derivato acetilico in parola non è già un triacetato, ma il *tetraacetato di floretina*.

Se si bolle la floretina con anidride acetica, oppure se si impiegano inoltre, come fece Abbot Michael, piccole quantità di acetato sodico o di altri condensanti, non si ottiene il prodotto da noi descritto, che fonde a 173°, ma bensì un composto fusibile a 94°. Un'analoga osservazione, che noi abbiamo trovato esattissima, la fece recentemente O. Hesse [1] riguardo alla cotoina; anche la cotoina bollita con anidride acetica soltanto, non dà che il derivato biacetilico senza che si formino neppure tracce del prodotto di condensazione, la biossimetilacetilfenilcumarina, la quale si produce, assieme al primo, impiegando oltre all'anidride acetica un eccesso di acetato sodico anidro. La floretina si comporta dunque come la cotoina e ciò prova che la sua costituzione corrisponde alla formola suindicata. Il derivato cumarinico da noi descritto l'anno scorso è perciò:

```
                 O
               /   \
                     CO
C6H4(OH)2            |
                     CH        ,
               \   /
                 C
                 .
            CH(CH3) . C6H4(OH)
```

[1] Liebig's Annalen der Chemie, vol. 282, pag. 193.

ed il suo triacetato si forma dal tetraacetato di floretina per eliminazione di una molecola di acqua:

$$C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4 = H_2O + C_{17}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3.$$

Tetraacetilfloretina, $C_6H_2(OCOCH_3)_3.CO . CH(CH_3).C_6H_4(OCOCH_3)$. Noi abbiamo preparato questo composto bollendo a ricadere per 3 ore 10 gr. di floretina seccata a 100° con 50 gr. di anidride acetica. Distillando nel vuoto l' anidride acetica, resta indietro una massa molle, che dopo essere stata lavata con acqua venne cristallizzata più volte dall'alcool bollente. Si ottengono così prismi senza colore, che fondono a 94°, con un rendimento molto soddisfacente; nei primi liquidi alcoolici rimane in piccola quantità una materia oleosa, densa, che non abbiamo studiato ulteriormente.

Già l'analisi del prodotto cristallino ora descritto dimostra trattarsi di un tetraacetato e non di un derivato triacetilico, sebbene naturalmente la composizione centesimale dei due composti non sia di molto diversa.

I. 0,2032 gr. di materia dettero 0,4630 gr. di CO_2 e 0,0900 gr. di H_2O.

II. 0,1830 gr. di materia dettero 0,4192 gr. di CO_2 e 0,0845 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per	
	I.	II.	$C_{23}H_{22}O_9$	$C_{21}H_{20}O_8$
C	62,14	62,47	62,44	63,00
H	4,92	5,13	4,97	5,00

Per risolvere in modo sicuro la questione abbiamo determinato prima la quantità di acido acetico contenuta nel prodotto, col metodo modificato dall' Herzig ([1]), ma poi, non avendo ottenuto resultati esatti, abbiamo dosato invece la quantità di floretina scomponendo, come il Liebermann ([2]) per l' acetilquercetina, l' acetato di floretina coll'acido solforico concentrato.

([1]) Monatshefte für Chemie, V, pag. 90.

([2]) Berichte, XVII, pag. 1682.

I. 1,1550 gr. di sostanza dettero, col metodo dell'Herzig, 1,1398 gr. di $BaSO_4$.

II. 1,6414 gr. di sostanza dettero, come sopra, 1,4235 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per le formolo	
	I.	II.	$C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4$	$C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$
C_2H_3O	36,45	35,98	38,91	32,25

Queste cifre, sebbene non molto esatte, provano già a sufficienza che l'acetato in questione contiene più di tre gruppi acetilici, ciò non di meno abbiamo creduto opportuno, come si disse, dosare nel nostro prodotto anche la quantità di floretina. A tale scopo abbiamo scaldato l'acetato con acido solforico, seguendo in tutto le indicazioni già menzionate del Liebermann, e pesato la floretina ripristinata. Malgrado la sua poca solubilità nel liquido acido che risulta, abbiamo tenuto conto anche di quella piccola porzione che vi rimane disciolta.

I resultati sono i seguenti:

I. 0,6224 gr. di acetato di floretina dettero 0,3890 gr. di floretina seccata a 100°.

II. 1,1176 gr. di acetato di floretina dettero 0,6872 gr. di floretina seccata nel vuoto.

In cento parti:

	trovato		calcolato per le formolo	
	I.	II.	$C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4$ e	$C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$
Floretina	62,50	61,49	61,99	68,50

Vogliamo per ultimo far notare, che se la floretiua fosse un etere composto della floroglucina coll'acido floretinico, nella scissione ora descritta l'acido solforico avrebbe messo in libertà probabilmente non soltanto l'acido acetico, come fa realmente, ma anche l'acido floretinico, ciò che invece non avviene. Quest'ultimo non può essere legato, alla floroglucina nello stesso modo come vi è legato l'acido acetico nel derivato acetilico. L'istessa considerazione può farsi anche relativamente al comportamento del derivato acetilico della floretina colla potassa.

Azione del joduro di metile sulla floretina.

Il comportamento dei derivati della floroglucina coi joduri alcoolici ricorda, come si sa, quello della floroglucina stessa: non si ottengono che a stento i veri eteri misti e si formano invece vari prodotti i cui radicali alcoolici vanno a sostituirsi agli idrogeni dell'anello benzolico. Così avviene nella cotoina [1] e questo è pure il contegno della floretina col joduro di metile.

In un apparecchio a ricadere, chiuso con una colonna di mercurio, vennero messi a reagire 18 gr. di floroglucina con una soluzione di 15 gr. di potassa fusa di fresco in 90 cc. di alcool metilico e 50 gr. di joduro di metile. La reazione, che incomincia a freddo, venne compiuta a b. m. in circa 8 ore. Distillando il solvente rimane un residuo resinoso che si scioglie quasi completamente nella potassa acquosa. La parte insolubile, molto esigua, può essere eliminata facilmente coll'etere; il prodotto principale precipita acidificando il liquido acquoso in forma di una resina bruna. Questa si scioglie facilmente nell'alcool caldo e dalla soluzione rossastra si separa un composto cristallino, che, dopo ripetute cristallizzazioni dello stesso solvente, si presenta in pagliette leggermente colorate in giallo, che fondono a 152°.

Ha la formola:

$$C_{18}H_{20}O_5.$$

I. 0,2155 gr. di materia dettero 0,5369 gr. di CO_2 e 0,1228 gr. di H_2O.

II. 0,2120 gr. di materia dettero 0,5302 gr. di CO_2 e 0,1222 gr. di H_2O.

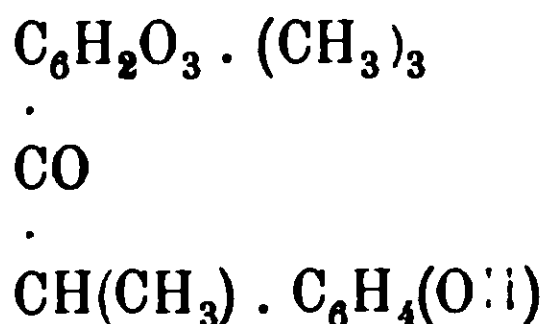
In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{18}H_{20}O_5$
	I.	II.	
C	67,95	68,21	68,36
H	6,33	6,40	6,33

Il nuovo composto, una *trimetilfloretina*, non contiene *nessun*

[1] Gazz. chim., XXIV, I, pag. 419.

gruppo ossimetilico e la sua costituzione sarà perciò la seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_2O_3 \, . \, (CH_3)_3 \\ \quad . \\ CO \\ \quad . \\ CH(CH_3) \, . \, C_6H_4(OH) \end{array}$$

Nei liquidi alcoolici, da cui si separarono i cristalli della trimetilfloretina, sono contenuti naturalmente altri corpi, che noi però non abbiamo cercato di purificare, abbiamo invece preferito trattare direttamente tutto il prodotto nuovamente con joduro metilico. L' alcool venne perciò eliminato e tutto il residuo messo a reagire nel modo già indicato. Si ottenne di bel nuovo una piccola parte insolubile negli alcali che si eliminò con etere: quella solubile, riottenuta per acidificazione ed esportata dal liquido acquoso per altro trattamento con etere sulla soluzione acida, è da principio oleosa, ma stando nel vuoto sull' acido solforico lentamente ei solidifica. Questa parte del prodotto si purifica bene coll' etere petrolico; essa vi si scioglie quasi completamente, rimane indietro soltanto un po' di resina, e per svaporamento del solvente si deposita in laminette colorate in giallo, che cristallizzate indi alcune volte dall' alcool mantengono un colore debolmente giallo e fondono a 58°.

Questo composto è l'etere metilico del precedente, ha perciò la formola:

$$C_{10}H_{22}O_5.$$

0,1916 gr. di materia dettero 0,4866 gr. di CO_2 e 0,1204 gr. di H_2O.

In 100 parti:

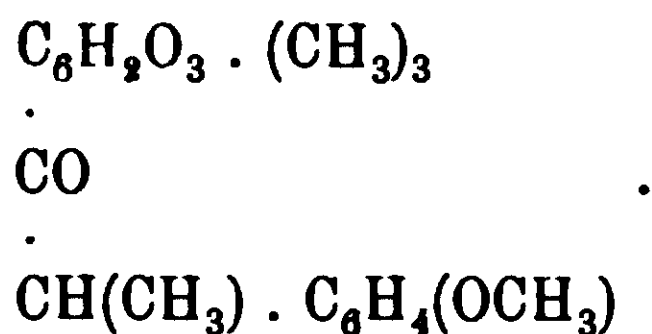
	trovato	calcolato per $C_{19}H_{22}O_5$
C	69,25	69,09
H	6,97	6,66

Contiene un gruppo ossimetilico, dosabile col metodo del Zeisel: 0,3036 gr. di sostanza dettero 0,2157 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{19}O_4(OCH_3)$
OCH_3	9,37	9,39

La sua costituzione sarà perciò la seguente :

$$\begin{array}{l} C_6H_2O_3 \,.\, (CH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CH(CH_3) \,.\, C_6H_4(OCH_3) \end{array}$$

Trattato con acido jodidrico ripristina il composto che fonde a 152°, il quale si riottiene perciò nella determinaaione dell'*ossimetile* col metodo di Zeisel. Bollendo 1 gr. del composto $C_{19}H_{22}O_5$ con 20 cc. di acido jodidrico per mezz'ora, si ottiene per diluizione del liquido con acqua un precipitato cristallino, che cristallizzato dall' alcool dà le laminette debolmente colorate in giallo, che fondono a 152°, della trimetilfloretina già descritta.

L'analisi confermò l'identità.

0,1636 gr. di materia dettero 0,4084 gr. di CO_2 e 0,0960 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{20}O_5$
C	68,08	68,36
H	6,52	6,33

La parte insolubile negli alcali, ottenuta nelle precedenti preparazioni, è un liquido denso e brunastro, il quale lentamente si solidifica. Cristallizzando la parte solida dall' alcool e dall' etere petrolico si ottengono facilmente degli aghetti bianchi ramificati, che però non sono un composto unico e non hanno un punto di fusione netto; fondono fra 115 e 125°. La esigua quantità di prodotto non ci permise una più esauriente purificazione; abbiamo eseguito tuttavia su di esso una determinazione di *ossimetile*, la quale dimostra che il detto prodotto contiene molti gruppi ossimetilici.

0,1532 gr. di sostanza dettero 0,3265 gr. di AgJ.

In 100 parti :

OCH_3 28,11

Noi abbiamo tentato di ottenere ulteriori quantità di questo corpo sottoponendo ad un ulteriore trattamento con joduro meti-

lieo i residui rimasti indietro nella purificazione del composto che fonde a 58°, però senza nessun resultato. L'etere metilico $C_{18}H_{19}O_4$ (OCH_3) resta in gran parte inalterato, sebbene sia solubile negli alcali, la parte insolubile, che si va formando nella forzata metilizzazione, è liquida e non ha un punto di ebollizione costante. Passa fra 100 e 200°, tanto che evidentemente si tratta di un complesso miscuglio di vari corpi, che noi non abbiamo ulteriormente studiato. La metilizzazione della floretina s'arresta dunque in gran parte quando s'è formato il prodotto che fonde a 58°.

Bologna, marzo 1895.

Sulla fenilcumalina e sulla così detta dicotoina;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 29 luglio 1895*).

In un nostro lavoro pubblicato lo scorso anno [1] abbiamo espresso la supposizione, che la sostanza, chiamata da Iobst e Hesse *dicotoina* ed a cui venne da questi autori attribuita la formola :

$$C_{24}H_{34}H_{11} ,$$

altro non fosse che un miscuglio di *cotoina* e della *fenilcumalina*, da noi scoperta nella vera corteccia di *Coto.* Poco tempo dopo O. Hesse, in una nota [2] sopra questo argomento, confermò indipendentemente da noi, questa supposizione, riconoscendo erronea la suindicata formola e convenendo che la così detta dicotoina non è già l'anidride della cotoina, ma bensì una sostanza formata dalla cotoina e da un altro corpo, di cui egli non seppe allora riconoscere la composizione chimica. In questo lavoro, pubblicato da Hesse prima ch'ei potesse avere notizia delle nostre ricerche sulla fenilcumalina, c'è una tale confusione, che è assai difficile indovi-

(1) Gazz. chim., XXIV parte I, pag. 581.
(2) Berichte, 27, pag. 1182.

nare ciò che l'autore abbia inteso di dire. Quello che sembra accertato è che Hesse abbia potuto separare mediante l'etere petrolico della sua così detta dicotoina un composto dal punto di fusione 61° (la fenilcumalina pura fonde a 68°) ed al quale egli attribuì la formola $C_{15}H_{12}O_4$. Tutto il resto è oscuro ed in parte errato; Hesse fuse con potassa la dicotoina ed ottenne un corpo ch'egli credette essere identico alla diossimetilfenilcumarina, il di cui acetato si forma dalla cotoina per condensazione con anidride acetica. Questo errore, causato da una fortuita coincidenza nei punti di fusione delle due sostanze, lo indusse a considerare tutti i suoi composti quali derivati dalla fenilcumarina. Probabilmente egli avrebbe evitato questa confusione se si fosse persuaso, come l' ha fatto in seguito [1], che l' acetato di diossimetilfenilcumarina non prende origine da una sostanza preesistente nella cotoina da noi studiata, ma dalla cotoina stessa.

Questa Nota così indecifrabile non poteva essere presa da noi in considerazione ed abbiamo perciò aspettato l' estesa Memoria che l'autore aveva promesso. In questo lavoro [2] le cose mutano assai d' aspetto, i composti indicati dall' autore nella precedente Nota come derivati dalla fenilcumarina, diventano tutti nella seguente Memoria derivati cumalinici. Sebbene non sia difficile per noi comprendere in qual modo l'autore sia arrivato a questa nuova interpretazione dei suoi risultati pure sarebbe stato desiderabile ch'egli l'avesse più apertamente dichiarato. Nella Memoria ora citata Hesse riconosce che la dicotoina è composta dalla cotoina e da una sostanza che ha la composizione e tutte le proprietà della fenilcumalina da noi scoperta; egli non crede però di poterla considerare identica al nostro prodotto per una lieve differenza nel punto di fusione (61° invece di 68° trovato da noi). Noi invece non dubitiamo affatto che la sostanza ottenuta da Hesse sia identica alla nostra ed attribuiamo la differenza nei punti di fusione

(1) Citiamo in proposito: Dieso Verbindung (Acetyldioxymethylphenyleumarin) habe ich auch nicht erhalten, als ich Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelte Berichte, **27**, 1184 (19 Marzo 1895).

(2) Liebig's Annalen der Chemie, **282**, 191. — Continuiamo a citare: Dieser Körper (Acetyldiozymethypbenylcumarin) bildet sich zwar, wenn man Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und geschmolsenem Natriamacetat längere Zeit kocht..... (4 agosto 1895).

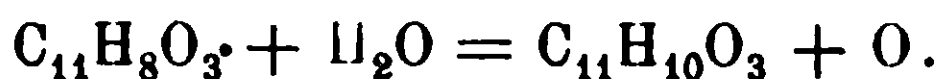
forse ad una minore purezza del suo prodotto, la quale sembra trasparire anche dall'analisi :

	trovato da Hesse	calcolato per la fenilcumalina $C_{11}H_8O_2$
C	76,08	76,74
H	4,79	4,65

Hesse non ammette però che la dicotoina sia un *miscuglio* di cotoina e di fenilcumalina, come noi avevamo supposto, ma crede che le due sostanze sieno intimamente riunite in una combinazione, che però già in soluzione acetica si troverebbe scissa nei suoi componenti. Si tratterebbe di un composto molecolare, il quale non potrebbe esistere che allo stato solido. Questo fatto sebbene possa apparire strano, è perfettamente esatto. La fenilcumalina ha, come noi abbiamo trovato, la proprietà di combinarsi coi fenoli (almeno con alcuni fenoli) e dà, come si vedrà più avanti, colle tre biossibenzine dei prodotti di addizione bene caratterizzati allo stato solido anche per la loro forma cristallina, che però già in soluzione eterea si trovano contenuti allo stato di miscuglio equimolecolare. Essendo la cotoina una fenolo ha anch' essa la proprietà di formare colla fenilcumalina un simile composto, onde è vero, che sciogliendo in etere, come ha fatto Hesse, quantità equimolecolari delle due sostanze si ottengono per svaporamento cristalli di un nuovo corpo, che è la così detta dicotoina.

Oltre alla dicotoina, la cui composizione è ora completamente accertata, Hesse descrive però nella citata Memoria un altro prodotto da esso rinvenuto pure nella corteccia di *Coto,* che egli chiama *pseudodicotoina.* — Questo corpo, che avrebbe proprietà molto simili alla dicotoina, sarebbe una combinazione molecolare della *cotoina* con una nuova sostanza, della formola $C_{11}H_8O_3$, che egli considera come un'*ossifenilcumalina.* Oltre alla fenilcumalina, $C_{11}H_8O_2$, da noi scoperta, si troverebbe perciò nella vera corteccia di *Coto* un' altra sostanza, che avrebbe pure la proprietà di combinarsi colla cotoina. I caratteri del nuovo prodotto sarebbero molto simili a quelli della fenilcumalina anzi un po' troppo, trattandosi di due corpi che differiscono per un atomo di ossigeno : secondo Hesse la fenilcumalina e l'ossifenilcumalina hanno quasi lo stesso punto di fusione (60–61^0 e 61^0) e così pure i loro derivati fenili-

drazinici (194 e 193^0), inoltre anche l'acetato di ossifenilcumalina [$C_{11}H_7(C_2H_3)O_3$] avrebbe un punto di fusione poco diverso (65^0), ma superiore a quello della ossifenilcumalina. Il fatto più rimarchevole trovato da Hesse è però quello del comportamento della ossifenilcumalina colla potassa: Hesse ottenne un composto fusibile a 207^0, il quale per riscaldamento sopra il suo punto di fusione si converte in un' anidride, che fonde poi a 221^0; il primo avrebbe la composizione di un *acido fenilcumalinico* ($C_{11}H_{10}O_3$), la seconda sarebbe isomera alla fenilcumalina e da chiamarsi perciò *β-fenilcumalina*. Ora il passaggio dalla ossifenilcumalina ad un acido fenilcumalinico per azione della potassa è certamente una cosa poco verosimile, ma però non più inverosimile della equazione con cui Hesse lo rappresenta:

$$C_{11}H_8O_3 + H_2O = C_{11}H_{10}O_3 + O.$$

Questo insolito contegno dell' ossifenilcumalina c' indusse a studiare nuovamente l'azione della potassa fondente sulla fenilcumalina. Noi abbiamo trovato l' anno scorso che la fenilcumalina dà, per energica fusione con potassa, acido benzoico. L' ossifenilcumalina darebbe, secondo Hesse, del pari questo acido, ma per moderata fusione si formerebbe, accanto ad esso, l' acido fenilcumalinico, caratterizzato da un sale potassico poco solubile nell'acqua. Ora noi adoperando analogamente colla ordinaria fenilcumalina abbiamo ottenuto del pari un sale potassico poco solubile nell' acqua, da cui si può separare un acido, che fonde a 224^0, e che ha nelle sue proprietà qualche somiglianza coll' acido fenilcumalinico di Hesse. Il composto da noi ottenuto però non è altro che l' acido p-difenilcarbonico, il quale, secondo Barth e Schreder, si forma anche per prolungata fusione dell' acido benzoico con potassa. Naturalmente noi con ciò non intendiamo affermare che l'acido fenilcumalinico di Hesse non sia altro che acido p-difenilcarbonico, ma data l' analogia di comportamento fra la fenilcumalina e l'ossifenilcumalina e vista la relativa facilità con cui la prima dà l'acido p-difenilcarbonico, non sembra illecito il supporre che anche nella reazione descritta da Hesse quest' acido abbia potuto formarsi e che quindi il suo acido fenilcumalinico lo abbia potuto contenere. In questo modo forse i fatti strani osservati da Hesse potrebbero trovare una qualche spiegazione.

In vista di questi risultati ci sembrò necessario un nuovo accurato esame dei prodotti contenuti nella vera corteccia di *Coto* ed a questo scopo ci siamo rivolti alla casa di E. Merck di Darmstadt onde ottenere il materiale necessario. Con la consueta cortesia, per la quale anche questa volta ci sentiamo obbligati ai più sentiti ringraziamenti, la detta casa mise a nostra disposizione circa un chilogr. di un estratto della vera corteccia di *Coto*, da cui era stata eliminata la cotoina In detto estratto doveva perciò essere contenuta la fenilcumalina ed il nuovo composto scoperto da Hesse. Dopo una lunga e laboriosa ricerca della quale faremo parola più avanti, abbiamo trovato che il prodotto non conteneva che la *fenilcumalina* e la *paracotoina* (biossimetilenfenilcumalina). Nell'estratto da noi esaminato la sostanza descritta da Hesse non c'era. Questo risultato non dimostra naturalmente che l'ossifenilcumalina non esista, ma rende a nostro avviso necessario che il signor Hesse cerchi di determinare in modo più sicuro i caratteri della ossifenilcumalina e dei suoi derivati; per ora la composizione di questi corpi non ci sembra sufficientemente accertata.

Composti della fenilcumalina coi fenoli.

Più sopra abbiamo detto che la fenilcumalina può formare colle sostanze di natura fenica dei prodotti di addizione, che sembrano non potere esistere che allo stato solido. Noi abbiamo preparato alcuni di questi corpi, di cui diamo qui la descrizione.

1. *Fenilcumalin-Cotoina (Dicotoina).*

Questa sostanza è stata descritta recentemente da Hesse e noi non possiamo che confermare le sue osservazioni.

Per prepararla abbiamo sciolto quantità equimolecolari di cotoina (p. f. 130–131^0) e di fenilcumalina (p. f. 68^0) in poco etere ed abbiamo lasciato svaporare il solvente. Il residuo è una materia sciropposa, che ha poca tendenza a solidificarsi; nell'etere di petrolio è poco solubile, però bollendola a più riprese con questo solvente si riesce a portarla in soluzione. Per raffreddamento si separano delle squamette colorate debolmente in giallo che fon-

dono a 77°. Hesse dà per la dicotoioa il punto di fusione 74° [1], dice però che scaldando rapidamente si può portarlo anche due gradi più in su; noi non dubitiamo che il nostro prodotto sia identico al suo.

La composizione della dicotoina deve naturalmente corrispondere alla formola

$$C_{15}H_{12}O_4 + C_{11}H_8O_2,$$

e noi non abbiamo creduto necessario ripetere l' analisi fatta già da Hesse. Egli ha determinato il peso molecolare in soluzione acetica ed ha trovato invece di 416 circa la metà, cioè 214; per vedere se anche in un altro solvente la scissione avesse luogo, abbiamo impiegato l'etere ed i risultati, ottenuti col metodo ebullio-metrico, furono i seguenti :

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare trovato
1,079	0°,112	203
2,260	0°,202	236

Come si vede anche l'etere esercita la stessa azione dissociante.

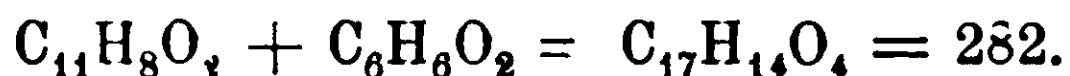
2. *Fenilcumalin-pirocatechina.*

Come si è detto, la fenilcumalina forma anche con altre sostanze di natura fenica composti molecolari analoghi alla dicotoina e fra questi meritano speciale interesse, per la facilità con cui si ottengono e cristallizzano, quelli coi tre biossibenzoli, di cui daremo ora la descrizione.

Quantità equimolecolari di fenilcumalina e di pirocatechina sciolte nell'etere, danno, per lento svaporamento della soluzione, grossi cristalli di un colore giallo chiaro, che fondono a 64-66°. Sciolti nuovamente nell'etere, ritornano a depositarsi colle stesse forme e con lo stesso punto di fusione.

[1] Riguardo ai ponti di fusione, che Hesse trova tanto spesso di qualche grado diversi dai nostri, diremo ehe noi non adoperiamo l'apparecchio di Roth, perchè non presenta nessun vantaggio. I nostri ponti di fusione sono determinati in on bagno di acido solforico con on termometro, ehe viene verificato di tanto in tanto, la di cui scala incomincia a + 40°. Hesse farebbe bene a seguire lo stesso metodo quando vuole comparare i suoi ponti di fusione ai nostri.

L'analisi, che naturalmente in questo caso non ha molta importanza, corrisponde alla composizione:

$$C_{11}H_8O_2 + C_6H_6O_2 = C_{17}H_{14}O_4 = 282.$$

0,2194 gr. di materia dettero 0,5836 gr. di CO_2 e 0,0990 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{14}O_4$
C	72,54	72,35
H	5,05	4,97

Anche il composto della fenilcumalina colla pirocatechina dà in soluzione eterea un peso molecolare, che dimostra che le due sostanze non si trovano in soluzione allo stato combinato:

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare trovato
1,4800	$0^0,225$	139
2,6256	$0,^0373$	148,5

Il carattere più importante per dimostrare che la fenilcumalina forma un vero composto colla pirocatechina e con gli altri fenoli è dato, senza dubbio, dalla forma cristallina di questi corpi. Tutte queste sostanze hanno forma cristallina propria, diversa da quella dei componenti, ciò che non potrebbe essere se si trattasse di semplici miscugli. Le misure cristallografiche, che riportiamo in questo lavoro, sono state fatte dal ch.mo signor Prof. G. B. Negri dell'Università di Genova, a cui, anche in questa occasione, dobbiamo molti ringraziamenti.

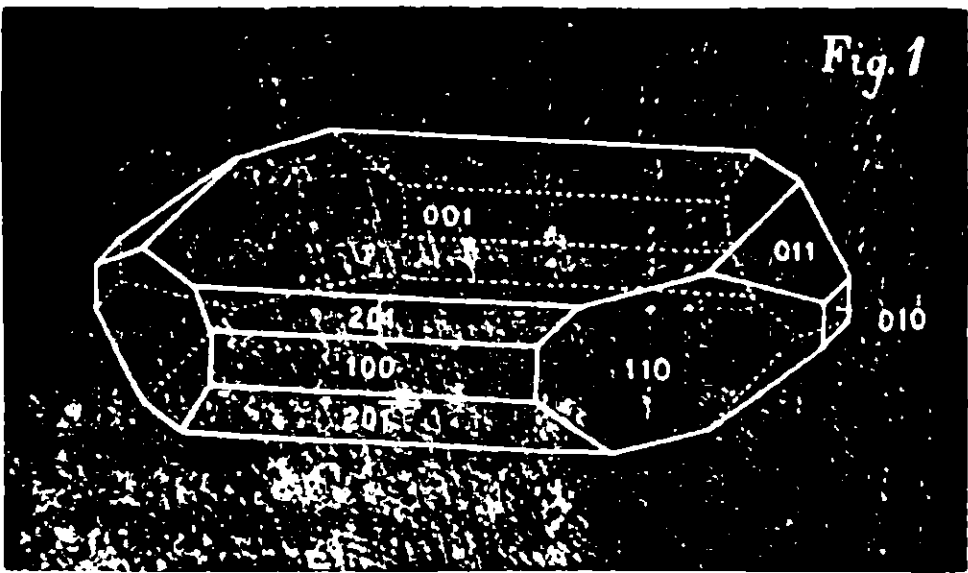
La fenilcumalin-pirocatechina cristallizza nel sistema monoclino.

$$a : b : c = 1,327 : 1 : 0,652$$
$$\beta = 80^0,34'.$$

Forme osservate: (100), (001), (010), (110), (210), (011), (021), (201), (101), ($\bar{2}01$).

Combinazioni osservate:

1ª (100) (001) (010) (201) ($\bar{2}01$) (011) (110) (fig. 1).

2ª Tutte le forme osservate.

Angoli	Misurati (medie)	Calcolati	n
100 : 201	41°,10′ *	40°,43′	6
201 : 001	39 ,06 *	39 ,51	4
100 : 110	52 ,41 *	52 ,37	2
110 : 010	37 ,49 *	37 ,23	2
100 : 001	80 ,34 *	80 ,34	6
011 : 010	56 ,48 *	57 ,16	4
021 : 010	36 ,57	37 ,52	3
100 : 210	32 ,40	33 ,12	1
210 : 110	20 ,01	19 ,25	1
001 : $\bar{2}$01	48 ,21	49 ,07	1
001 : 101	24 ,16	24 ,09	1

I cristalli di questa sostanza, benchè possiedano dimensioni ragguardevoli fino ad oltre un centimetro e mezzo nel senso dell'asse *y*, non si prestano a misure molto esatte, perchè le loro facce sono scabre, ineguali ed al goniometro riflettono immagini assai diffuse; le misure degli angoli sono perciò approssimate, con uu errore possibile di circa mezzo grado. Malgrado ciò il sistema monocliuo sembra abbastanza accertato tanto dall' abito dei cristalli che dalla soddisfacente concordanza dei valori osservati per gli angoli omologhi. Le costanti cristallografiche sono state calcolate dagli angoli asteriscati.

Dominano le facce delle forme (201), ($\bar{2}$01), (110), (001), mentre appariscono strette quelle delle altre. L' abito dei cristalli è pri-

smatico. Non presentano piani di sfaldatura. Lo studio al microscopio è reso difficile per l'appannamento che subiscono i cristalli poco tempo dopo che sono stati tolti dalla soluzione.

3. *Fenilcumalin-resorcina.*

Si ottiene come il composto precedente sciogliendo nell' etere quantità equimolecolari delle due sostanze. Per svaporamento nell'etere si depositano cristalli di un colore giallo pallido, che fondono a 110^0.

La loro composizione venne accertata coll'analisi:

0,2570 gr. di sostanza dettero 0,6772 gr. di CO_2 e 0,1146 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{14}O_4$
C	71,86	72,35
H	4,96	4,95

La determinazione del peso molecolare in soluzione eterea, ha dato risultati identici ai precedenti, anche la fenilcumalin-resorcina si scinde nei suoi componenti:

$$C_{17}H_{14}O_4 = 282$$

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare
1,059	$0^0,157$	142
2,066	$0^0,301$	145

La fenilcumalin-resorcina cristallizza anch'essa nel sistema monoclino:

$$a : b : c = 0,5332 : 1 : 0,3808$$

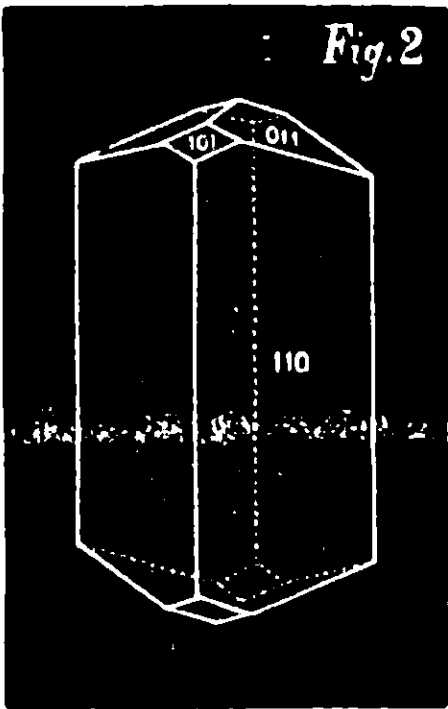
$$\beta = 85^0,25'.$$

Forme osservate:

(010), (110) (120), (101), (011).

Combinazioni osservate:

1ª (110) (101) (011) la più frequente (fig. 2).

2ª (010) (110) (120) (101) (011).

Dai migliori cristalli, sottoposti alle osservazioni goniometriche si ebbero i seguenti dati:

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	n
110 : 011	76°,24'—76°,49'	76°,33'	*	6
110 : 1$\bar{1}$0	55 ,51 —56 ,11	55 ,59	*	8
011 : 0$\bar{1}$1	41 ,10 —42 ,02	41 ,34	*	6
101 : 011	38 ,43 —38 ,57	38 ,50	39°,09'	2
110 : 101		57 ,05	56 ,37	1
011 : $\bar{1}$10		83 ,54	84 ,14	1
110 : 120		18 ,43	18 ,46	1
120 : 010		43 ,20	43 ,15	1

I cristalli hanno abito prismatico, essendo allungati secondo [001]; lo loro facce sono lucenti e si seguono per estensione decrescente nell'ordine seguente: (110). (011). (120), (010), (101); le due ultime forme sono talvolta appena percettibili.

Le dimensioni dei cristalli non permisero di farne lo studio ottico, si è notato soltanto estinzione quasi retta e leggero pleocroismo sulle facce di (110).

4. *Fenilcum[illegible]-idrochinone.*

Anche questo composto si forma assai facilmente sciogliendo

quantità equimolecolari delle due sostanze nell' etere e lasciando svaporare la soluzione. Si ottengono bellissimi cristalli prismatici che fondono a 108°.

La loro composizione è identica a quella delle due precedenti sostanze e corrisponde alla formola :

$$C_{17}H_{14}O_4 = 282.$$

0,1707 gr. di sostanza dettero 0,4518 gr. di CO_2 e 0,0794 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	72,18	72,35
H	5,11	4,97

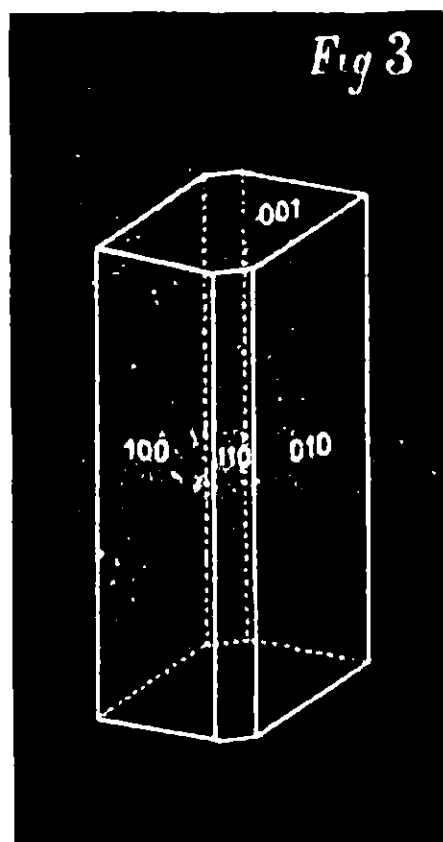
In soluzione eterea, come nei precedenti casi, il composto si scinde ed il peso molecolare non è che la media di quelli dei due componenti.

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare
1,224	0°,176	146
2,191	0°,303	152

Il fenilcumalin-idrochinone cristallizza nel sistema triclino :

$$a : b = 1,5911$$

$$A = 94^0,45' \qquad B = 100^0,16' \qquad C = 97^0,10'.$$

Forme osservate : (100), (010), (001), (110) (fig. 3).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
100 : 010	81°,21'—82°,05'	81°,49'	*	8
010 : 001	83 ,41 —83 ,57	83 ,49	*	6
100 : 001	78 ,58 —79 ,03	79 ,00	*	4
110 : 001	79 ,27 —79 ,36	79 ,31	*	6
100 : 110		52 ,06	51°,48'	1
110 : 010		29 ,22	30 ,01	1

I cristalli sono prismatici allungati parallelamente a [001], tutti presentano le forme (100), (010), (001), mentre la pinacoide (110) è piuttosto rara e con facce subordinate. Altre pinacoidi non furono osservate e perciò non è stato possibile determinare al completo le costanti cristallografiche.

Le facce in generale sono poliedriche e riflettono parecchie immagini; in sei soli cristalli si poterono eseguire misure attendibili. Sovente parecchi individui crescono riuniti in posizione prossimamente parallela. All'ortoscopio si notano estinzioni oblique su tutte le facce.

Sfaldatura perfetta parallelamente a (001).

5. *Comparazione delle forme cristalline.*

Per sostanze che sembrano non potere esistere che allo stato solido la forma cristallina ha naturalmente un grande interesse, perciò oltre alle misure dei singoli corpi noi abbiamo pregato il Prof. Negri a voler comparare la forma cristallina dei tre composti con quella dei loro componenti. Per fare ciò mancava ancora lo studio cristallografico della fenilcumalina, che il Prof. G. B. Negri volle pure gentilmente eseguire.

La fenilcumalina cristallizza nel sistema trimetrico:

$$a : b : c = 1,2865 : 1 : 0,3679.$$

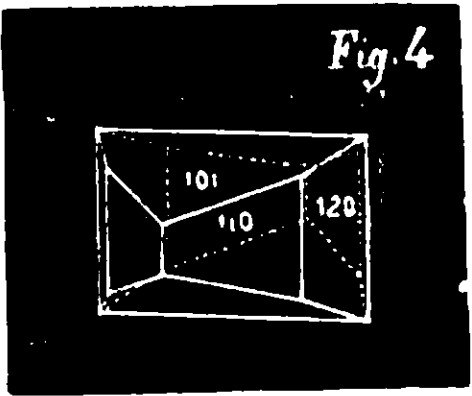
Forme osservate : (100), (010), (110), (120).

Combinazioni osservate :

1ª (101) (110) (120) la più frequente (fig. 4).

2ª (100) (101) (110) (120).

3ª (100) (010) (101) (110) (120).

Fig. 4

Dalle misure istituite su cinque dei migliori cristalli si ebbero i seguenti valori :

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
110 : $\bar{1}$10	75°,26′—76°,02′	75°,53′	*	10
101 : $\bar{1}$01	31 ,45 —32 ,00	31 ,55	*	6
110 : 120	16 ,27 —16 ,44	16 ,34	16°,37′	4
110 : 101	80 ,10 —80 ,26	80 ,17	80 ,17	6
120 : 101		84 ,16	84 ,17	1
120 : 010		21 .15	21 ,14	1
100 : 101	73 ,39 —74 ,03	73 ,58	74 ,02 ½	4

I cristalli, ottenuti dall'etere, sono di dimensioni mediocri, biancastri ed opachi. Mostrano le facce di (101) ad una sola estremità di [001] e perciò sembrano emimorfi secondo l' asse Z ; all' altra estremità di [001) sono conformati a punta, alla quale concorrono facce arrotondate, non determinabili. Non presentano sfaldatura.

Come si vede dal seguente quadro, in cui sono riunite le costanti

cristallografiche dei tre prodotti di addizione, che la fenilcumalina forma colle tre biossibenzine, e dei loro rispettivi componenti, i tre primi sono anzitutto cristallograficamente diversi dagli ultimi; si osserva però che i composti fenilcumalinici della pirocatechina, della resorcina e dell'idrochinone stanno in qualche relazione cristallografica da un lato colla fenilcumalina e dall'altro coi tre rispettivi fenoli di cui si compongono.

Sostanze	Sistema cristallino	a : b : c	A	B	C
Fenilcumalina	trimetrico	1,2865 : 1 : 0,3679	90°	90°	90°
Fenilcumalin-pirocatechina . .	monoclino	1,8269 : 1 : 0,6518	90°	99°,26'	90°
" -resorcina . . .	monocline	0,5832 : 1 : 0,3808	90°	94 ,35	90°
" idrochinone . . .	triclino	1,5911 : 1	94 ,45'	100 ,16	97 ,10'
Pirocatechina.	monoclino ([1])	1,8183 : 1	90°	93 ,15	90°
Resorcina	trimetrico ([2])	0,5404 : 1 : 0,9105	90°	90°	90°
Idrochinone	monoclino ([3])	1,558 : 1 : 2,605	90°	73 ,00	90°

([1]) I cristalli di pirocatechina sono stati misurati pure dal Prof. G. B. Negri: sistema cristallino monoclino; forme osservate (100),(110), (001). Angoli misurati: 100 : 110 = 58°,39' (limiti: 57°,41'— 59°,45'); 110 : $\bar{1}$10=63°,40' (limiti: 63°,10'—63°,53'); 001 : 110=88°,17' (limiti: 88°,01'—88°,28'). I cristalli sono tabulari secondo questa faccia. Estinzione retta sopra 100.

([2]) Vedi Groth, "Krystallographie". Per mettere in evidenza la relazione colla fenilcumalin-resorcina sono scambiati i piani coordinati (100), (001) della orientazione data dal Groth.

([3]) Modificazione labile (vedi Lehmann, "Zeitschrift für Kryst. und Minerel." vol. I, pag. 44). Per mostrare la corrispondenza del rapporto a : b nell'idrochinone e nel fenilcumalin-idrochinone sono scambiati i valori corrispondenti ad a e c.

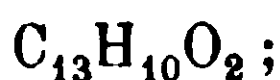
Sostanze	Valori angolari
Fenilcumalin-pirocatechi2a . .	100 : 110=52°,41′
Fenilcumalin-resorcina. . . .	110 : $\bar{1}$10=55 ,59
Pirocatechina.	100 : 110=58 ,39
Resorcina	110 : 1$\bar{1}$0=56 ,46 ½

Azione della potassa sulla fenilcumalina.

Nella introduzione abbiamo detto, che per vedere se anche dalla fenilcumalina si potesse ottenere per moderata fusione con potassa l'acido fenilcumalinico, che Hesse ebbe dall' ossifenilcumalina, abbiamo ripreso lo studio fatto già lo scorso anno su questo argomento.

Fondendo la fenilcumalina con potassa fino a che la massa prende un colore giallo pallido si forma acido benzoico; questa volta noi abbiamo operato in modo di ottenere, analogamente a quanto fece Hesse coli' ossifenilcumalina, un sale poco solubile, che resta indietro per liscivazione del prodotto. A questo scopo si riscalda in un crogiuolo di argento 32 parti di potassa con la stessa quantità di acqua e 8 parti di fenilcumalina [1], fino che il liquido bruno si converte in una poltiglia di un colore grigiastro. A questo punto la massa non si scioglie più completamente nell' acqua, ma lascia indietro una polvere bianca, che può essere raccolta su filtro. Svaporando il filtrato e riscaldando nuovamente il residuo nel modo ora indicato, si può ottenere ancora dell' altro sale poco solubile. Questo venne anzitutto sospeso nell' acqua e trattato con etere. Si estrae, così facendo, una piccola quantità di una sostanza, che cristallizzata dall'alcool, fonde a 103°. Noi non ci siamo occupati ulteriormente di questo corpo, ma bensì dell'acido, che dà il sale potassico poco solubile. Acidificando con acido solforico diluito, si

[1] Questo sono lo proporzioni impiegate da Hesse nella fusione dell' ossifenilcumalina con potassa. L. Annalen **282**, 202.

ottiene un precipitato fioccoso, che si estrae a sua volta con etere. Ancor prima che tutto il solvente sia eliminato per svaporamento, si separa in seno alla soluzione eterea una sostanza cristallizzata in aghi bianchi, che fondono a 223-224°. Purificata dall' alcool, cristallizza in prismi senza colore che fondono a 224°. La sua composizione corrisponde alla formola :

$$C_{13}H_{10}O_2 ;$$

0,1832 gr. di sostanza dettero 0,5264 gr. di CO_2 e 0,0838 gr. di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_2$
C	78,36	78,78
H	5,08	5,05

Noi abbiamo preparato anche il sale potassico, trattando la soluzione alcoolica dell'acido, fondente a 224°, con potassa alcoolica. Il precipitato cristallino, che tosto si forma, venne purificato dall'alcool bollente. Si ottengono squamette prive di colore della composizione ;

$$C_{13}H_9KO_2 .$$

0,2252 gr. di sale, seccato nel vuoto sull' acido solforico, dettero 0,0838 gr. di K_2SO_4.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_9O_2K$
K	16,68	16,52

È rimarchevole che il sale potassico dell'acido ottenuto da Hesse dalla sua ossifenilcumalina, contenga quasi la stessa quantità di potassa. Egli trovò pel suo sale 17,17 per cento di potassio.

L'acido ora descritto non è altro, come fu già detto, che il *paradifenilmonocarbonico;* difatti distillandone una porzione colla calce abbiamo ottenuto *difenile.* Gli autori danno per l'acido p-difenilcarbonico un punto di fusione un po' più basso, cioè 218-219°, ma noi abbiamo, per evitare ogni dubbio intorno alla identità del nostro prodotto, fatto preparare quest'acido dallo studente signor

F. Severini col metodo di Doebner ([1]), e s' è trovato che l' acido proveniente dal difenile fonde a 224° ed ha tutte le proprietà di quello ottenuto dalla fenilcumalina.

La formazione dell'acido p-difenilcarbonico da quest' ultima sostanza non presenta molto interesse, perchè Barth e Schreder ([2]) l'ottennero anche per prolungata fusione con potassa del benzoato potassico, però il fatto da noi osservato acquista una certa importanza, avendo Hesse ottenuto l'acido, ch'egli chiama fenilcumalinico, dall'ossifenilcumalina con un processo, che noi abbiamo seguito fedelmente operando colla fenilcumalina.

Esame dell'estratto greggio della vera corteccia di Coto.

L' estratto inviatoci dalla Casa Merck aveva l' aspetto di una massa cristallina giallastra, imbevuta dall'olio essenziale della corteccia. Il prodotto conteneva tutte le sostanze cristalline della vera corteccia di Coto ad eccezione della cotoina, che era stata precedentemente estratta nella fabbrica. La massa venne da prima torchiata, per eliminare possibilmente la parte oleosa, ed indi sciolta in etere. Con questo trattamento si riesce subito a separare in parte uno dei componenti, la *paracotoina* (circa il 4 per cento della materia impiegata), che resta indisciolta e fonde, dopo una sola cristallizzazione dell'alcool, a 152°. La parte solubile nell'etere si ottenne per concentrazione in forma di una massa cristallina gialla, che fondeva fra 60 e 63°, in essa dovevano essere contenute la fenilcumalina e la nuova sostanza scoperta da Hesse. Tutto il prodotto venne sottoposto ad un trattamento sistematico coll'alcool e dopo una serie di cristallizzazioni frazionate potemmo separare una sostanza dal punto di fusione 66-68°, circa un terzo del tutto, che aveva la proprietà della *fenilcumalina;* gli altri due terzi mostravano un punto di fusione più basso fra 61 e 64° e costituivano un miscuglio che l' alcool non era più in grado di scindere ulteriormente. Venne impiegato perciò l'etere petrolico. Questo solvente lasciò indietro altre quantità di *paracotoina*, mentre la maggior parte del prodotto poteva, con ripetuti trattamenti, portarsi in

([1]) Liebig's Annalen der Chemie 272, pag. 111.

([2]) Monatshefte für Chemie 3, pag. 808.

soluzione; la parte solubile aveva sempre un punto di fusione incerto 58-63°, ma anche da questa porzione, mediante un nuovo trattamento con alcool, potè venire separata dell'altra *fenilcumalina* dal punto di fusione 66-68°.

In questo modo, alternando i solventi e ripetendo con gran cura e pazienza il frazionamento, siamo riusciti a scindere buona parte del prodotto in *paracotoina* da un lato e *fenilcumalina* dall' altro, ma come avviene sempre in simili casi, una frazione rimase indietro ribelle ad ogni tentativo di ulteriore purificazione. Questa parte fondeva sempre a 60-64°. Supponendo che in essa potesse essere contenuta l'ossifenilcumalina di Hesse, tentammo di ottenere qualcuno dei derivati descritti da questo autore, ma infruttuosamente. Per azione dell'anidride acetica a b. m. risultò un prodotto, che, cristallizzato, dette nuove quantità di *paracotoina*, da punto di fusione 151°, ed un residuo, che costituiva la parte maggiore, col punto di fusione 62-64°. Sottoposto all'analisi quest' ultimo si appalesò per *fenilcumalina* impura.

0,2012 gr. di sostanza dettero 0,5604 gr. di CO_2 e 0,0843 gr. di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_8O_2$
C	75,96	76,74
H	4,65	4,65

Risultati simili dette anche la fusione con potassa della frazione 62-64°. Nella speranza di ottenere l'acido fenilcumalinico di Hesse, abbiamo eseguito il trattamento nel modo che è già stato indicato più sopra. Il sale potassico poco solubile ci dette però soltanto l'acido *p-difenilcarbonico*, come lo comprova la seguente analisi :

0,2130 gr. di sostanza dettero 0,6134 gr. di CO_2 e 0,0974 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_2$
C	78,54	78,78
H	5,08	5,05

Dobbiamo quindi concludere che l'ossifenilcumalina di Hesse, non era presente nel prodotto da noi esaminato.

Bologna, Maggio 1895.

Sui derivati benzilici degli acidi santonosi e delle desmotroposantonine;

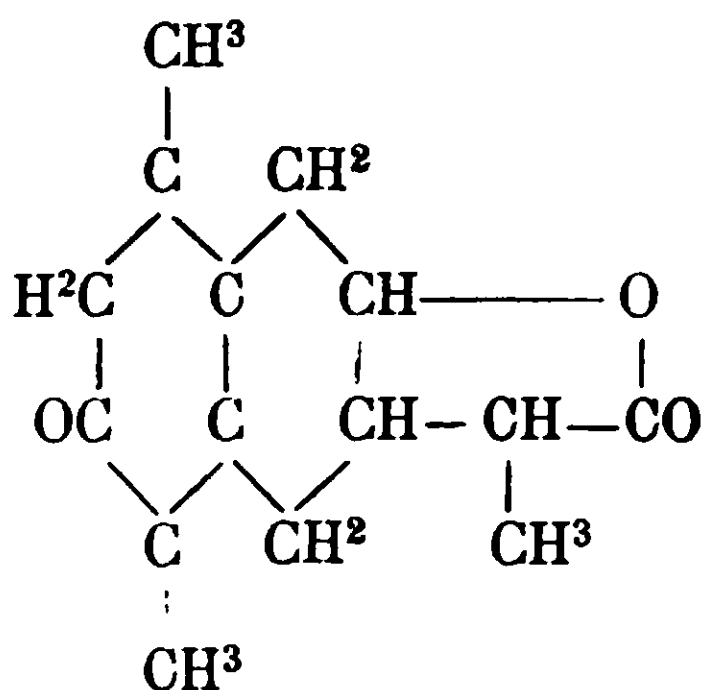
di NICOLA CASTORO.

(*Giunta il 21 luglio 1895*).

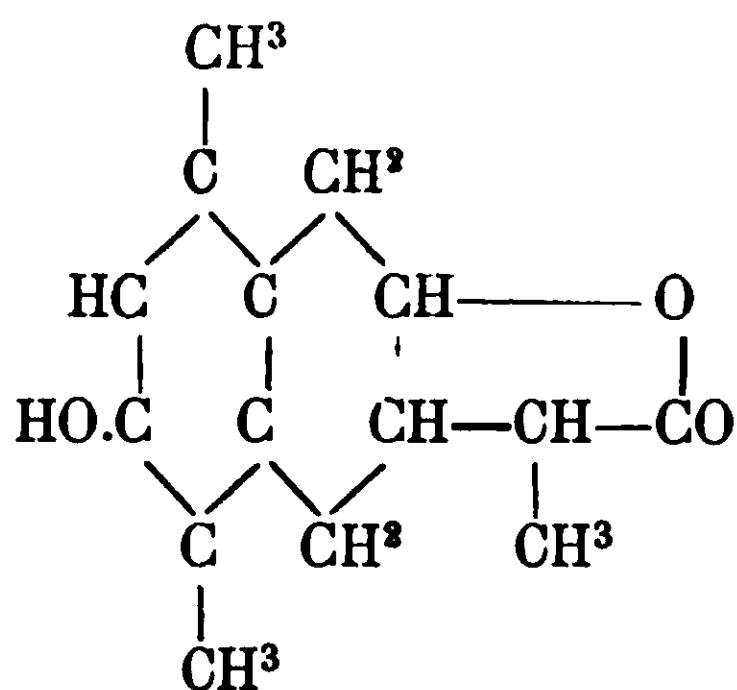
La santonina, per azione dell'acido cloridrico, fu trasformata dal dottor Andreocci [1] in un isomero, che venne chiamata *desmotropo-santonina*. Questo nuovo isomero, riscaldato con della potassa a 200^{0} si trasforma in un altro, che fu chiamato *isodesmotroposantonina*.

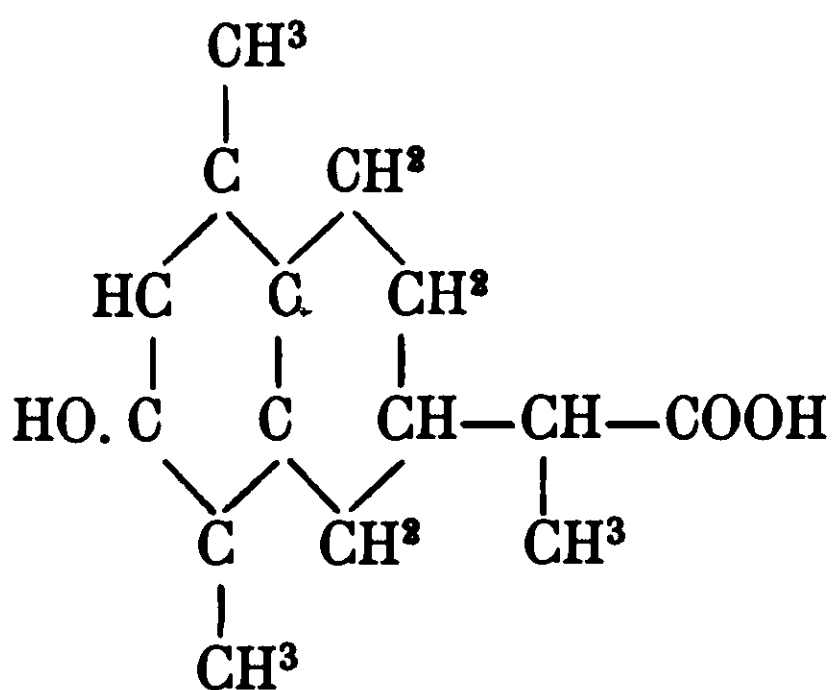
I due isomeri della santonina non contengono più il CO chetonico di essa, perchè non reagiscono nè con la fenilidrazina, nè con l'idrossilammina; ma contengono invece un ossidrile fenico, perchè dànno derivati metilici, etilici ed acetilici che hanno tutto il comportamento di eteri fenolici. Conservano però il legame lattonico, perchè si trasformano per azione degli idrati alcalini nei sali degli acidi desmotroposantoninici, che facilmente perdono acqua per ritrasformarsi in un lattone.

Per cui, partendo dalla formola adottata per la santonina

```
        CH³
        |
        C   CH²
      /  \ /  \
   H²C    C    CH————O
    |     |    |     |
   OC     C    CH—CH—CO
      \  / \  /     |
        C   CH²    CH³
        |
        CH³
```

(1) Andreocci, " Sopra due nuovi isomeri della santouina e due nuovi isomeri dell'acido santonoso ". Gazz. chim. ital. voi. XXIII, parte II, 1895.

alle due desmotroposantonine l'Andreocci assegnò la seguente :

```
          CH3
          |
          C   CH2
        /  \ /  \
     HC     C    CH———————O
     |      |    '        |
   HO.C     C    CH—CH—CO
        \  / \  /     |
          C   CH2     CH3
          |
          CH3
```

Egli riducendole con acido acetico e polvere di zinco ottenne gli acidi santonosi, $C^{15}H^{20}O^3$; e chiamò desmotroposantonoso, quello derivante dalla desmotroposantonina, e levosantonoso quello corrispondente all' isodesmotroposantonina, purchè è lo steroisomero dell' acido destrosantonoso, già ottenuto da Cannizzaro e Carnelutti ([1]); riunendo parti uguali di acido destrosantonoso e levosantonoso, ottenne il racemo che è identico all'acido isosantonoso pure ottenuto da Cannizzaro e Carnelutti, insieme al dimetilnaftol per azione della barite sull'acido desmotroposantonoso. Infine l'Andreocci con una serie di reazioni appropriate dimostrò che gli acidi santonosi devono essere tutti rappresentati collo schema seguente :

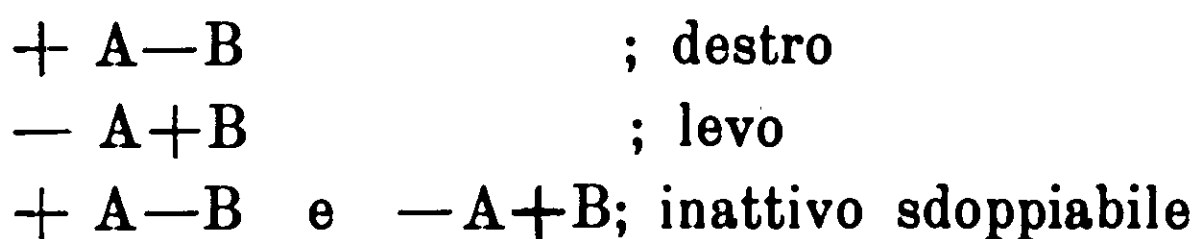
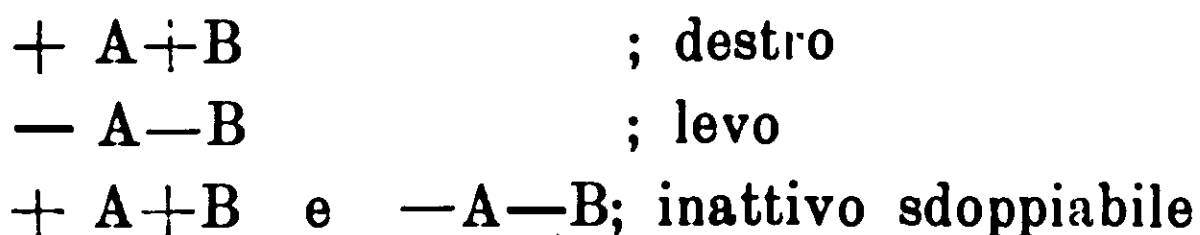
```
          CH3
          |
          C   CH2
        /  \ /  \
     HC     C    CH2
     |      |    |
   HO. C    C    CH—CH—COOH
        \  / \  /     |
          C   CH2     CH3
          |
          CH3
```

Dalla formola adottata per gli acidi santonosi, risultando l'asimmetria di due atomi di carbonio, secondo le teorie di J. H. van

([1]) S. Cannizzaro e Carnelutti, " Su due acidi isomeri santonoso ed isosantonoso ". Gaz. chimica ital. vol. XIII, p. 885.

t'Hoff e J. A. Le Bel sono possibili sei isomeri, dei quali quattro attivi due destro e due levo, e due inattivi sdoppiabili risultanti dall'unione degli attivi inversi due a due.

Cotesti stereoisomeri, ritenendo l'attività ottica di un carbonio che diremo A maggiore di quella dell'altro che diremo B, possiamo così rappresentarli :

+ A+B ; destro
— A—B ; levo
+ A+B e —A—B; inattivo sdoppiabile

+ A—B ; destro
— A+B ; levo
+ A—B e —A+B; inattivo sdoppiabile

Dei quali l'Andreocci ha potuto ottenere e dimostrare l'esistenza dei primi tre, cioè degli acidi destro, levo e racemo-santonosi. Egli è incerto poi se deve rappresentare l'acido desmotroposantonoso così :

—A+B

oppure deve considerarlo un racemo parziale, formato dall'unione di due molecole attive, in modo che l'attività di un carbonio asimmetrico di una molecola, venga compensato da quello corrispondente dell'altra molecola, mentre si sommano le attività degli altri due atomi di carbonio, come risulta dal seguente schema :

+A—B e —A—B

Quantunque egli faccia quest'ultima ipotesi con la più grande riserva, espone le ragioni, che brevemente ricorderò, per le quali è condotto a fare la suddetta ipotesi :

1° L'acido desmotroposantonoso ed i suoi derivati sono tutti levogiri, ed il loro potere rotatorio è più basso di quello dei corrispondenti isomeri attivi.

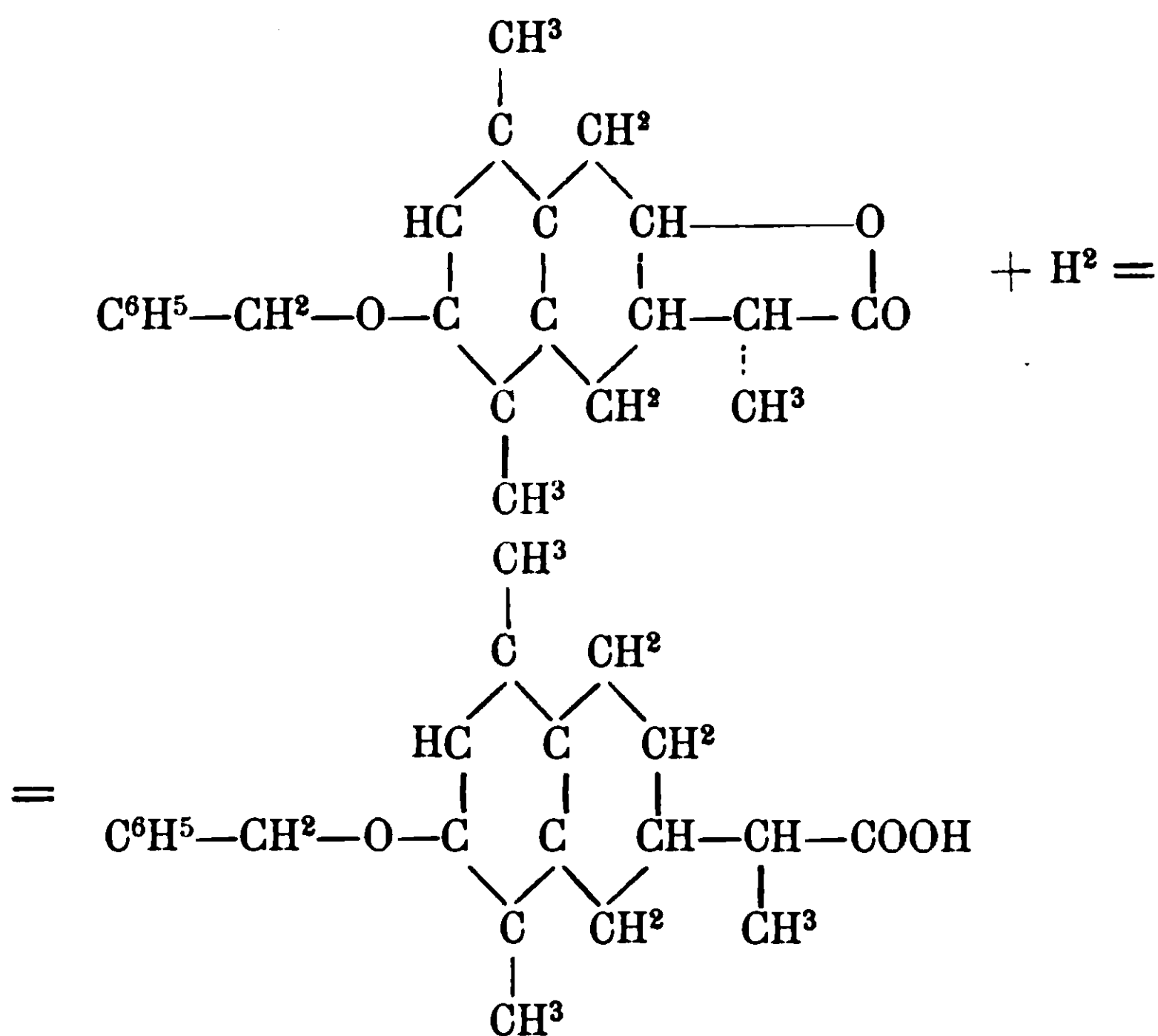
2° Il potere rotatorio molecolare degli acidi metil ed etildesmotroposantonosi è vicinissimo a quello dell'acido desmotroposan-

tonoso, per non dire uguale, perchè le differenze sono piccolissime, tanto da potersi attribuire anche ad errori d'osservazione. Ciò sarebbe d'accordo coll'ipotesi perchè i radicali alcoolici sostituenti si trovano attaccati al carbonio asimmetrico che viene compensato. Mentre il potere rotatorio molecolare degli acidi metil ed etildestro e levosantonosi è maggiore di quello degli stessi acidi destro e levosantonosi. Da quanto abbiamo su detto, si vede di quale importanza fosse l' estendere lo studio del potere rotatorio su altri derivati degli acidi santonosi.

Consigliato dal dottore Andreocci, io mi preparai la serie benzilica per vedere quale influenza avesse sul potere rotatorio molecolare l'introduzione di un radicale molto più pesante del metile e dell'etile, qual è il benzile.

Gli acidi sostituiti, desmotropo e levosantonosi, potendosi anche ottenere riducendo le desmotroposantonine corrispondenti, così io, mi preparai dapprima la benzildesmotroposantonina e la benzilisodesmotroposantonina.

Riducendo la benzildesmotroposantonina ottenni facilmente l'acido benzildesmotroposantonoso secondo la seguente equazione :

```
                        CH3
                        |
                        C   CH2
                       / \ /  \
                     HC   C    CH--------O
                     |    |    |         |          + H2 =
      C6H5—CH2—O—C   C    CH—CH— CO
                       \ / \  /     :
                        C   CH2    CH3
                        |
                        CH3

                        CH3
                        |
                        C   CH2
                       / \ /  \
                     HC   C    CH2
  =                  |    |    |
      C6H5—CH2—O—C   C    CH—CH—COOH
                       \ / \  /     |
                        C   CH2    CH3
                        |
                        CH3
```

L'acido benzildesmotroposantonoso come gli acidi metil ed etil-

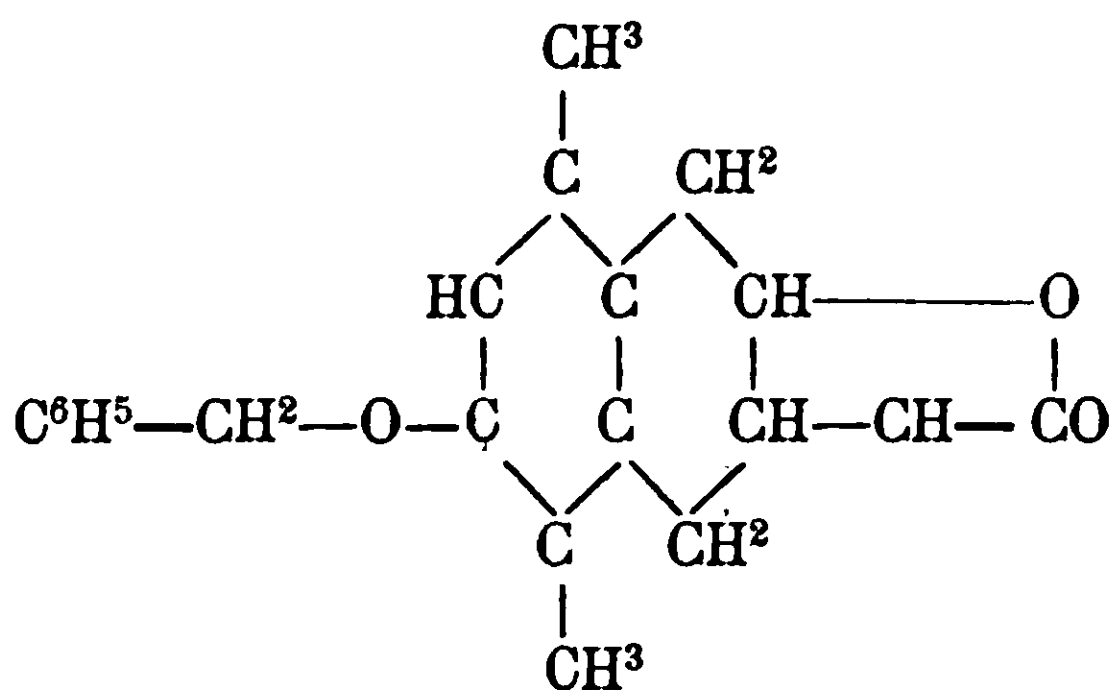
desmotroposantonosi ha un potere rotatorio molecolare quasi uguale a quello dell'acido desmotroposantonoso.

Ho preparato gli acidi benzil-levo e destrosantonosi per vedere se in questi invece l'introduzione del benzile, determinasse un notevole aumento del potere rotatorio molecolare, come fu notato per i derivati metilici ed etilici di questi due acidi stereoisomeri; però non ho potuto fare alcuna determinazione di potere rotatorio, perchè questi due acidi sono gommosi, e per quanti tentativi facessi non son riuscito a poterli cristallizzare.

Concludendo, anche la sostituzione col benzile dell' idrogeno fenico dell'acido desmotroposantonoso dà un derivato che ha il potere rotatorio molecolare (—133) vicinissimo a quello dell' acido desmotroposantonoso (—132). Non ho potuto però dimostrare, per le difficoltà sperimentali su accennate, che l' introduzione invece del benzile negli acidi destro e levosantonosi, porti un sensibile aumento del potere rotatorio molecolare. Da queste mie ricerche risulta che la seconda ipotesi fatta dall'Andreocci, sulla possibilità cioè, che l'acido desmotroposantonoso sia un racemo parziale acquisti una maggiore probabilità; ma però l' ipotesi suddetta va sempre accettata, come dice l'Andreocci, con la massima riserva.

Serie benzilica.

Benzildesmotroposantonina.

```
                     CH3
                      |
                      C   CH2
                    /   \ /   \
                  HC     C     CH--------O
                   |     |     |         |
C6H5—CH2—O—C     C     CH—CH—CO
                    \   / \   /
                      C    CH2
                      |
                     CH3
```

Gr. 20 di desmotrosantonina vennero sciolti in 200 $cm.^3$ d'alcool assoluto contenente gr. 3,730 di sodio allo stato di alcoolato sodico e gr. 20,560 di cloruro benzilico. Il tutto fu tenuto per 10 giorni in ambiente avente la temperatura di 14-15°, dopo il quale

tempo, visto che il liquido presentava reazione quasi neutra, si credè opportuno di considerare compiuta la reazione. Si raccolse allora sul filtro il composto formatosi e deposto cristallizzato sulle pareti del recipiente, ed il filtrato venne riscaldato a bagno maria, con apparecchio a ricadere per tre ore; dopo il qual riscaldamento, lasciato raffreddare, depositò dei bei cristalli aghiformi, che pure raccolsi sul filtro. Il liquido filtrato ottenuto, trattato con acqua e qualche goccia di acido cloridrico, precipitò una massa gialliccia che si addensò in grumi gialli vischiosi. Questi grumi, separati per decantazione, vennero lavati con etere che disciolse la parte più resinosa, lasciando una polvere che venne prima raccolta sul filtro, e poscia lavata con etere e con acqua.

La soluzione eterea della parte più vischiosa per lento svaporamento depositò una sostanza cristallizzata in aghi, più fusibile e molto più solubile della benzildesmotroposantonina, riconosciuta più tardi per benzilisodesmotroposantonina, la quale, secondo le esperienze di Andreocci sopra i derivati metilici ed etilici, si deve formare per la trasformazione parziale della desmotroposantonina nell'isodesmotroposantonina per azione dell'alcoolato sodico. Perciò ebbi cura di effettuare la reazione a freddo per evitare il più che fosse possibile le suddette trasformazioni.

La benzildesmotroposantonina pura, si presenta in bei cristalli bianchi aghiformi, fondenti tra 181 e 182°.

È pochissimo solubile nell'alcool a freddo, discretamente a caldo; è solubile nell'etere; insolubile nell'acqua.

L'analisi confermò la formula da noi data.

Gr. 0,2625 di sostanza, seccata a 100°, bruciati con CuO diedero gr. 0,1698 di H^2O e gr. 0,7564 di CO^2, corrispondenti a 0,0187555 di H e 0,22691999 di C.

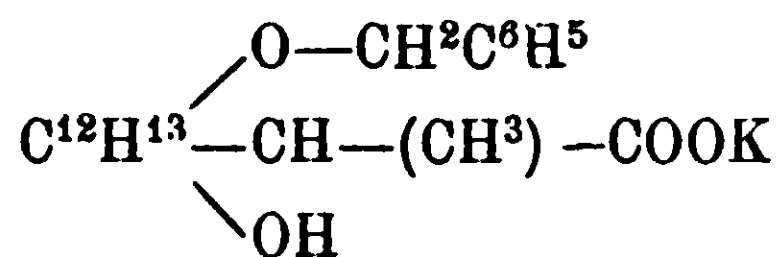
	calcolato	trovato
C=	78,57	78,58
H=	7,14	7,17

Per la pochissima solubilità di questa sostanza a freddo in tutti i solventi, i seguenti dati ottenuti da una determinazione di potere rotatorio, devono essere accettati con il massimo riserbo, poichè con soluzioni così diluite, l'errore è inevitabile.

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione per 100	0,204
Lunghezza del tubo mm.	219,65
Deviazione per $(\alpha)_D^{18^\circ}$	+ 0,46
Potere rotatorio { specifico	+102,6
Potere rotatorio { molecolare	+315

Acido benzildesmotroposantoninico.

La benzildesmotroposantonina si discioglie nettamente in una soluzione acquosa concentrata bollente di potassa, trasformandosi nel benzildesmotroposantoninato potassico,

$$C^{12}H^{13}\overset{\diagup O-CH^2C^6H^5}{\underset{\diagdown OH}{-}}CH-(CH^3)-COOK$$

dal quale con un acido, si ha l'acido benzildesmotroposantoninico che, essendo insolubile nell'acqua, precipita e così si sottrae all'azione disidratante che generalmente esercita l'eccesso di acido cloridrico sopra gli ossiacidi in generale che sono più solubili.

L'acido benzildesmotroposantoninico precipitato a freddo con un leggerissimo eccesso di acido cloridrico e rapidamente lavato con acqua, è completamente solubile nel carbonato sodico, però se si riscalda anche in seno all'acqua, si trasforma nel suo lattone (benzildesmotroposantonina) per eliminazione di una molecola d'acqua, e non è più solubile nei carbonati alcalini.

Benzilisodesmotroposantonina.

Gr. 25 di isodesmotroposantonina vennero sciolti in 250 cm.³ circa di alcool assoluto, contenente gr. 4,60 di sodio e 25,70 di cloruro benzilico, e riscaldati a b. m. quasi per quattr' ore. Alla fine della reazione, il liquido presentavasi neutro alle carte reattive.

Venne precipitato con acqua in una massa gialliccia vischiosa che poscia solidificò in seno all'acqua istessa. Indi si estrasse con

etere nel quale una parte si sciolse e l'altra no. Dopo aver portato a piccolo volume l'etere, per far cristallizzare la parte in esso disciolta, si cercò di avere questa allo stato di purezza, e come anche quella rimasta indisciolta, cristallizzandola un paio di volte dall'etere.

Qui però osservai che quella porzione disciolta a freddo nell'etere, formava realmente il composto isobenzildesmotroposantonina, mentre che quella rimasta indisciolta nell'etere, dal punto di fusione e dal suo comportamento con i solventi fu identificata per benzildesmotroposantonina.

Del resto, la formazione dei due isomeri avviene anche nella metilazione ed etilazione dell'isodesmotroposantonina. Le acque madri, per aggiunta di acido cloridrico, precipitarono una massa gialliccia vischiosa che venne ripresa ed estratta con etere, donde si potè purificare dopo un paio di cristallizzazioni.

Perchè nella formazione della benzilisodesmotroposantonina non vi si formi anche l'isomero, fa d'uopo di eseguire la preparazione a caldo a bagno maria e senza interruzione di sorta; altrimenti è inevitabile la formazione dell'isomero suddetto. La benzilisodesmotroposantonina cristallizza in bellissimi aghi lucenti fondenti tra 81 ed 82°.

È solubilissimo nell'etere a freddo, solubile nell'alcool a caldo, discretamente a freddo, insolubile nell'acqua.

L'analisi confermò la formula da noi data.

Gr. 0,2393 di sostanza, seccata nel vuoto, bruciati con CuO, diedero gr. 0,1563 di H^2O e gr. 0,6893 di CO^2.

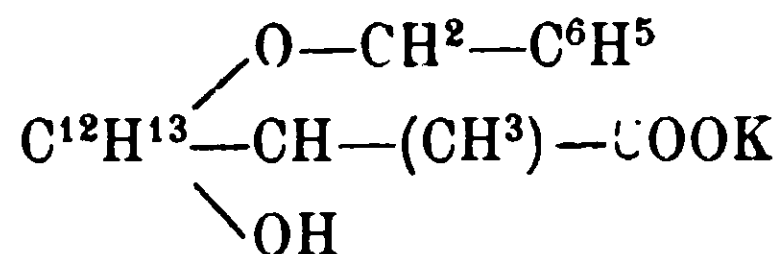
	calcolato	trovato
C=	78,57	78,54
H=	7,14	7,25

Il potere rotatorio della benzilisodesmotroposantonina, risulta dal seguente specchietto:

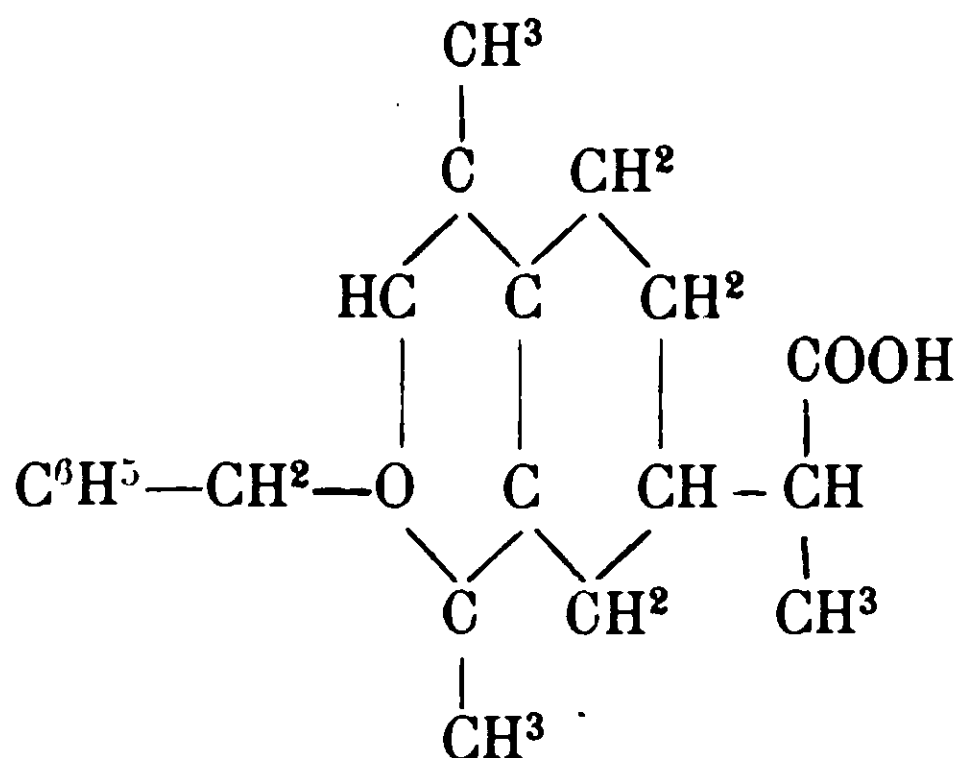
Solvente		Alcool assoluto
Concentrazione per 100		2,0872
Lunghezza del tubo mm.		219,65
Deviazione osservata $(\alpha)_D^{21°}$		+ 6,26
Potere rotatorio	specifico	+136,5
	molecolare	+459

Acido benzilisodesmotroposantoninico.

La benzilisodesmotroposantonina, come la benzildesmotroposantonina, si discioglie nella potassa acquosa bollente trasformandosi nel benzilisodesmotroposantoninato potassico:

```
          O—CH²—C⁶H⁵
         /
C¹²H¹³—CH—(CH³)—COOK
         \
          OH
```

che nel suo comportamento si somiglia perfettamente al desmotroposantoninato potassico.

Acido benzildesmotroposantonoso.

```
                   CH³
                    |
                    C    CH²
                  /  \  /  \
                HC    C     CH²
                 |    |     |     COOH
                 |    |     |      |
C⁶H⁵—CH²—O    C     CH - CH
                  \  /  \  /        |
                    C    CH²       CH³
                    |
                   CH³
```

Gr. 12 di benzildesmotroposantonina vennero sciolti a caldo, a bagno maria in 500 cm.^{3} di acido acetico diluito al 76 $^0/_0$. Allorchè la soluzione acetica divenne limpida, fu trattata con polvere di zinco, e dopo sei ore di riscaldamento la reazione era condotta a termine.

La soluzione venne filtrata a caldo, ed il filtrato precipitato con acqua.

Il precipitato ottenuto fu trattato con carbonato sodico e si formò il sale sodico dell'acido benzildesmotroposantonoso, pochissimo solubile nell'acqua a freddo, solubile a caldo; insolubile nell'etere, solubilissimo nell'alcool, donde viene precipitato dall'etere. Cristallizza in belle laminette splendenti.

A contatto dell'acido cloridrico diluito diede l' acido libero, che

venne raccolto sul filtro e poscia purificato, cristallizzandolo parecchie volte dall'alcool. Cristallizza in begli aghi lucenti. Fonde tra 121-123^0; rammollendosi un po' prima.

Gr. 0,2622 seccati a 100^0 e bruciati con dell'ossido di rame, diedero gr. 0,1842 di H^2O e 0,7544 di CO^2 corrispondenti a 0,0204666 di H e 0,20574545 di C.

	calcolato	trovato
C=	78,11	78,46
H=	7,69	7,80

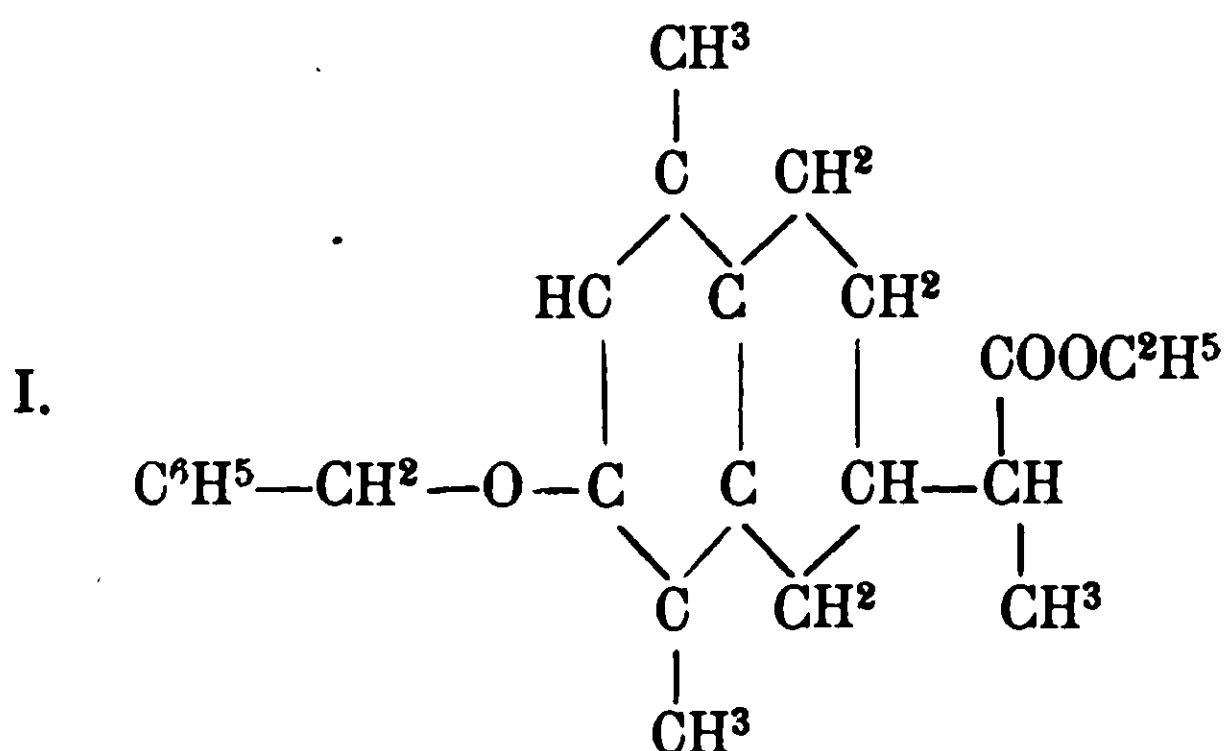
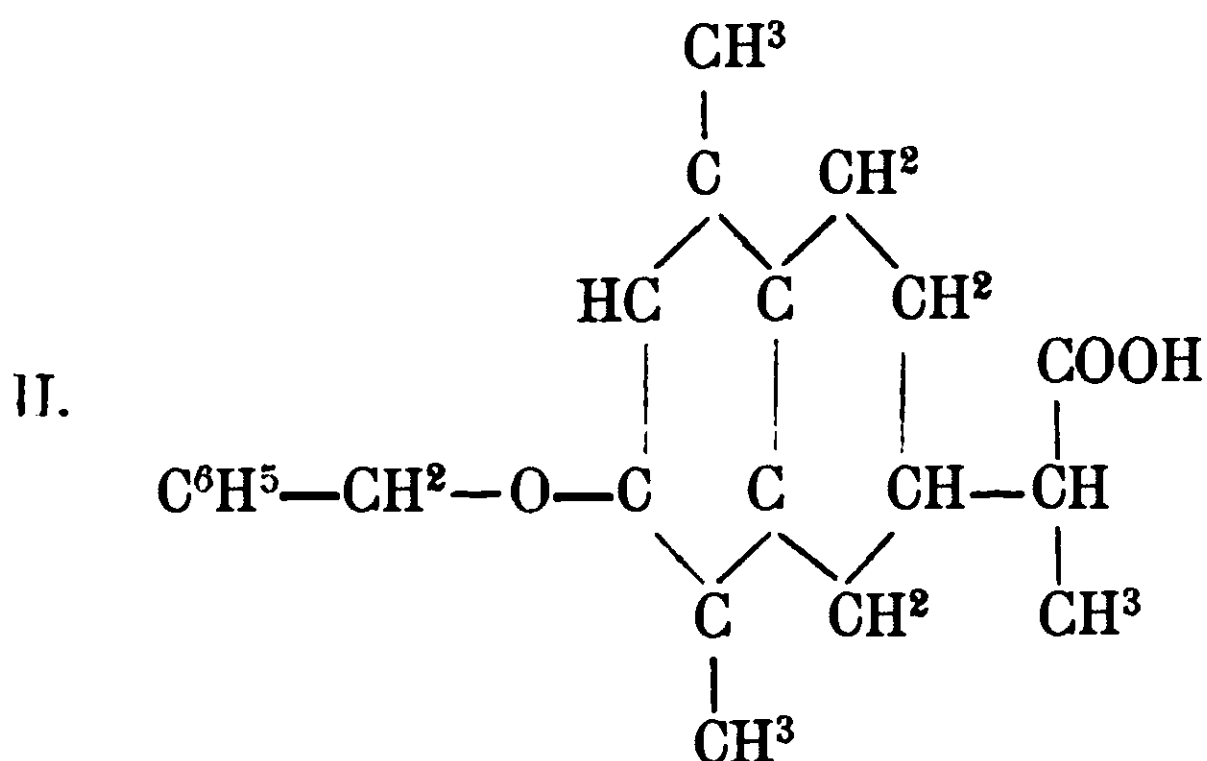
L'acido benzildesmotroposantonoso fu anche ottenuto per azione di due molecole di cloruro benzilico e due di alcoolato sodico, su di una molecola di acido desmotroposantonoso, e poi saponificando il benzildesmotroposantonito benzilico.

Questo metodo non è consigliabile, perchè l'acido che si ottiene è molto impuro, e richiede una laboriosa purificazione. Il composto di benzilico, che si presenta sotto forma di uno sciroppo giallognolo, non si potè avere cristallino in capo a due mesi.

Per un grammo di acido benzildesmotroposantonoso sciolto nell'alcool assoluto al volume di 25 em.^{3}, la deviazione a destra impiegando un tubo di mm. 219,65 fu per $[\alpha]_D^{18°}$ —3,505, da cui si deduce che il potere rotatorio specifico è per $[\alpha]_D^{18°}$ = —39,3 ed il potere rotatorio molecolare —133.

Benzildestrosantonito etilico ed acido benzildesmotroposantonoso.

```
                         CH3
                          |
                          C   CH2
                        /   \ /  \
                     HC      C    CH2
I.                    |      |     |     COOC2H5
                      |      |     |       |
    C6H5—CH2—O—C      C     CH—CH
                       \    / \   /        |
                          C    CH2        CH3
                          |
                         CH3
```

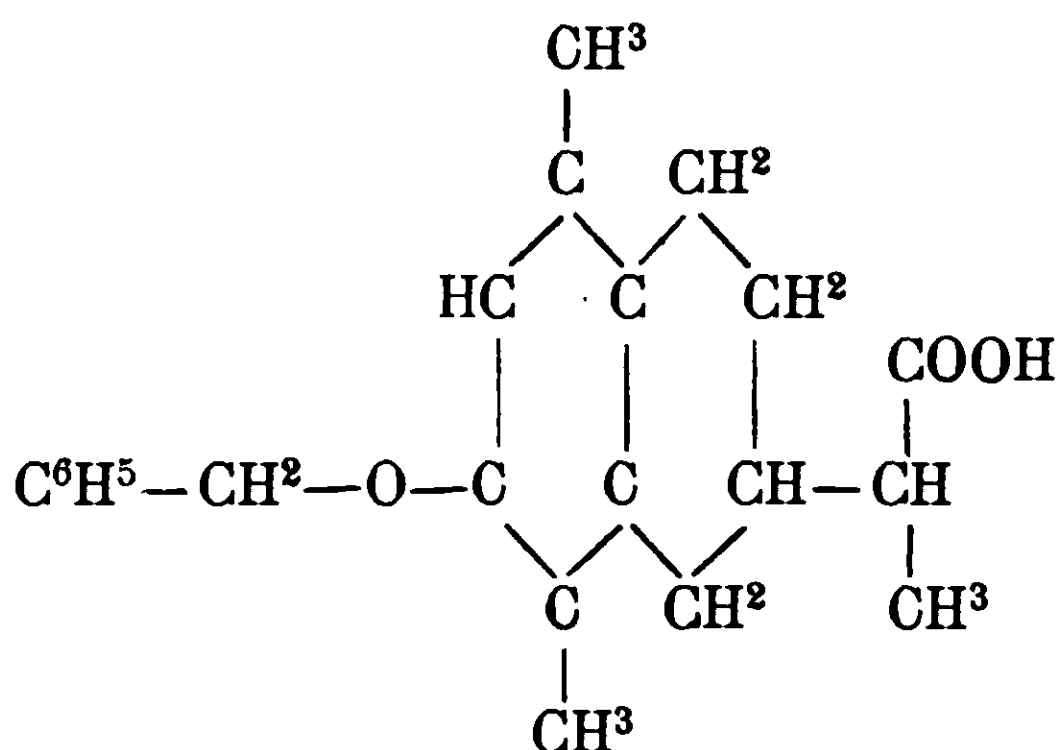
```
                           CH3
                           |
                           C    CH2
                          / \  /  \
                        HC   C     CH2
II.                     |    |     |       COOH
                        |    |     |       |
     C6H5—CH2—O—C       C          CH—CH
                  \    / \   /          |
                   C      CH2           CH3
                   |
                   CH3
```

Gr. 6 di santonito etilico, vennero disciolti in alcool assoluto contenente gr. 0,5 di sodio allo stato di alcoolato sodico, e si effettuò la reazione, prima a freddo, poscia scaldando per qualche ora a bagno maria.

Diventata limpida la soluzione alcoolica, vi si aggiunge cloruro benzilico e la reazione incomiciò subito formandosi un deposito di cloruro di sodio. Dopo tre ore di riscaldamento il liquido presentava reazione leggermente alcalina, il che significava che mancava poco a finire. Lasciato a sè il liquido venne rimesso la mattina seguente per altre tre ore a bagno maria, dopo il qual tempo la reazione era avvenuta completamente, perchè arrossava le carte reattive. Saponificato con potassa il benzilsantonito etilico diede l'acido benzildestrosantonoso, che invano cercai di cristallizzarlo dall'etere e dalla ligroina per quanti tentativi facessi.

Speravo infine che con carbonato sodico formasse un sale poco solubile come l'acido benzildesmotroposantonoso, ma invece forma un sale solubilissimo.

Cristallizzato al contrario, in aghetti bellissimi, ottenni il benzilsantonito etilico, dopo averlo lasciato a sè per una diecina di giorni. Si presenta l'acido benzilico destro sotto forma di olio denso sciropposo, leggermente colorato in giallo, da impurezze che non si sono potute eliminare.

Acido benzil-levosantonoso.

```
                         CH3
                         |
                         C   CH2
                        / \ / \
                     HC    C    CH2
                     |     |    |       COOH
                     |     |    |       |
C6H5-CH2-O-C      C    CH-CH
                        \ / \ /         |
                         C   CH2        CH3
                         |
                         CH3
```

Si ottiene riducendo la benzilisodesmotroposantonina pura con acido acetico e polvere di zinco nelle condizioni innanzi indicate per la riduzione della benzildesmotroposantonina. La soluzione acetica si filtra a caldo, si precipita il filtrato con acqua in una massa gommosa bianca, solubile nei solventi e che finora non ho potuto cristallizzare. Per cui, non essendo sicuro della purezza, non ho creduto conveniente determinare il potere rotatorio.

Sembra però che per un prolungato riscaldamento a 100^0 si racemizzi, poichè le sue soluzioni non hanno azione sulla luce polarizzata.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sopra alcuni nuovi prodotti di sostituzione alogenica del carbazol;

nota di M. LAMBERTI-ZANARDI.

(*Giunta il 18 agosto 1895*).

I derivati alogenici del carbazol fin qui conosciuti sono ancor pochi e questi o clorurati o bromurati semplicemente. Io, nell' intento di contribuire allo studio di tali prodotti, ho voluto cercare se era possibile ottenere composti in cui diversi fossero gli alogeni sostituenti, e quali fossero le condizioni necessarie alla prepara-

zione di essi. A tale scopo mi sono servito dei due bromoderivati del benzoilcarbazol già studiati da Mazzara e Leonardi [1] ai quali anzi debbo esprimere la mia riconoscenza per avermi gentilmente concesso d'intraprendere tali ricerche.

Verrò man mano esponendo in questa memoria i risultati finora ottenuti.

I. Azione del cloro sul benzoilbromocarbazol.

Benzoilclorobromooarbazol

$(C_{12}H_6ClBrNCOC_6H_3)$.

Sciolte sei parti di benzoilbromocarbazol in dieci di acido acetico glaciale ho fatto passare attraverso la soluzione fredda per circa mezz'ora una lenta corrente di cloro secco, agitando di tratto in tratto il liquido e raffreddandolo con acqua. Cominciarono tosto a depositarsi in massa dei piccolissimi aghi giallicci che, cessata la clorurazione, ho raccolti su filtro, asciugati e lavati ripetutamente con alcool per asportare le parti resinose. La sostanza rimasta indisciolta dall' alcool venne ripetutamente cristallizzata dall' acido acetico e per ultimo decolorata in soluzione di etere di petrolio con carbone animale. Dall'acido acetico si depongono dei begli aghi incolori (bianchi se in massa) brillanti e che fondono a 202^0 (term. non corr.).

Questa sostanza è benzoilclorobromocarbazol ed ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Cl + Br %		trovato	calcolato
	I.	29,53	30,04
	II.	29,84	—

La soluzione acetica primitiva da cui si era deposta la descritta sostanza precipitata con acqua ha dato altro benzoilclorobromocarbazol, oltre che piccole quantità di benzoilbromocarbazol inalterato e sostanze resinose.

[1] Gazz. chim. 1892, pag. 569.

Clorobromocarbazol

($C_{12}H_6ClBrNH$).

Il benzoilclorobromocarbazol riscaldato due ore con potassa alcoolica al 5 % in pallone congiunto ad apparecchio a ricadere si è saponificato fornendo una sostanza che lavata lungamente con acqua e ripetutamente cristallizzata dall'acido acetico, si presenta in pagliette biancastre, di splendore madraperlaceo, fus. a 197–198° e che ha dimostrato all'analisi di essere clorobromocarbazol.

Cl + Br %		trovato	calcolato
	I.	41,52	41,17
	II.	40,96	—

Esso è solubile in acido acetico bollente, in etere di petrolio, in benzol e poco in alcool.

Acetilclorobromocarbazol

($C_{12}H_6ClBrN—COCH_3$)

Il clorobromocarbazol trattato col proprio peso di anidride acetica in tubo chiuso a 240° e per 4 ore, mi ha fornito una sostanza che lavata con acqua alcalinizzata con CO_3Na_2 e quindi cristallizzata molte volte dall'etere di petrolio bollente e dal benzol si depose in minuti aghi incolori, splendenti e fus. a 178–179° di acetilclorobromocarbazol. Esso è solubile anche in acido acetico glaciale, poco però in alcool.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

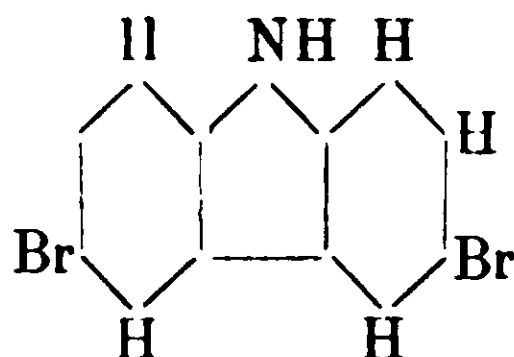
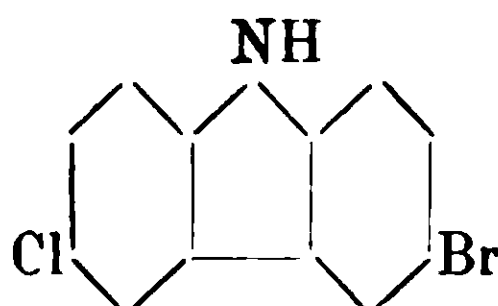
Cl + Br %	trovato	calcolato
	35,57	35,81

Le formolo di costituzione prevedute dalla teoria pel clorobromocarbazol essendo numerosissime e non conoscendosi con certezza la formola di costituzione dei derivati a questo attinenti dirò solo che è probabile, che per l'analogia anche del metodo di prepara-

zione il clorobromocarbazol da me studiato abbia la stessa struttura del bibromocarbazol fus. a 215-216^0 al quale Mazzara e Leonardi attribuiscono la formola seguente come la più probabile.

```
 H    NH   H
 /\  /\  /\ H
|  ||  ||  |
Br\/  ——  \/Br
  H        H
```

e cioè

```
      NH
 /\  /\  /\
|  ||  ||  |
Cl\/  ——  \/Br
```

II. Azione del cloro sul benzoilbibromocarbazol.

Sciolto il benzoilbibromocarbazol in cloroformio (1 : 20) ho fatto passare per circa un'ora attraverso la soluzione messa in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere e mantenuta quasi all'ebullizione una corrente di cloro secco, dopo avere aggiunto però, allo scopo di facilitare la reazione, una piccola quantità di jodo. Dopo ciò ho ricuperato completamente per distillazione a bagno maria il cloroformio impiegato e rimase una sostanza grigiastra, fluida che lavata con soluzione di carbonato sodico in breve si solidificò. Questa sostanza polverizzata venne lavata con alcool nel quale rimase indisciolta la maggior parte della sostanza sotto forma di polvere biancastra che ho sciolto ripetutamente in acido acetico; dal quale si depone sotto forma di polvere cristallina e che continua a fondere in moltissimi gradi anche dopo ripetuti trattamenti con acido acetico. Solo disciogliendo la sostanza nel petrolio che distilla sopra i 150^0 per raffreddamento si depone una mescolanza di due sostanze di diverso aspetto che, come vedremo in seguito, sono due benzoilclorobibromocarbazol ben distinti e caratterizzati dalla forma cristallina e che si separano per successive cristallizzazioni essendo le due sostanze diversamente solubili.

Nelle acque madri rimane una sostanza fusibile fra 190 e 215^0

difficile a depurarsi anche per la piccola quantità di cui disponevo, e che sembra identica a quella che esclusivamente si ottiene facendo agire il cloro sul benzoilbibromocarbazol nelle identiche condizioni, ma solo in corrente lentissima e per mezz'ora.

Questa sostanza si presenta in piccolissimi mammelloni di cristallini bianchi, lucenti e duri ed all'analisi diede numeri che si avvicinano a quelli richiesti pel bibromocloro, più che a quelli che sarebbero richiesti da un bibromobiclorobenzoilcarbazolo.

α-benzoilbiclorobibromocarbazol

$(C_{19}H_9NOCl_2Br_2)$.

Esso si depone dal petrolio sotto forma di fiocchi composti di minutissimi aghi concentrici, bianchi, opachi e morbidissimi : è solubile anche in benzol e toluene e fonde a 267-268°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

	trovato	calcolato
Cl + Br %	46,09	46,38

β-benzoilbiclorobibromocarbazol.

È più solubile del primo nel petrolio dal quale si depone sotto forma di minuti prismi duri ed opachi che anche dopo molte cristallizzazioni dal petrolio, dal toluene e dal benzol conservano una tinta giallognola e fonde a 238-240°.

All'analisi ha dato numeri rispondenti alla formola attribuitagli, infatti :

	trovato	calcolato
Cl + Br %	45,97	46,38

Il derivato α fu sottoposta all'azione della potassa alcoolica mantenendo per due ore circa all' ebullizione in palloncino congiunto ad apparecchio a ricadere, dopo di che ho trattato il tutto con acqua e la sostanza raccolta su filtro fu lavata ed asciugata.

Questa cristallizzata dal petrolio si depone in un ammasso omogeneo e di aspetto gelatinoso composto di sottilissimi aghi bianchi opachi, setacei che fondono presso a poco alla stessa temperatura dell'α-derivato, non ho però, causa la piccola quantità di sostanza, potuto stabilire in modo positivo se sia o no avvenuta la saponificazione. Non ho neppure potuto sottoporre il β-derivato all'azione della potassa alcoolica.

Spero fra breve di potere condurre a termine questo studio che, per la ristrettezza del tempo ed altre cause indipendenti dalla mia volontà, devo almeno per ora lasciare incompleto.

Parma. Istituto di Chimica. Luglio 1895.

Contributo alla sintesi della frassetina;

nota di P. BIGINELLI.

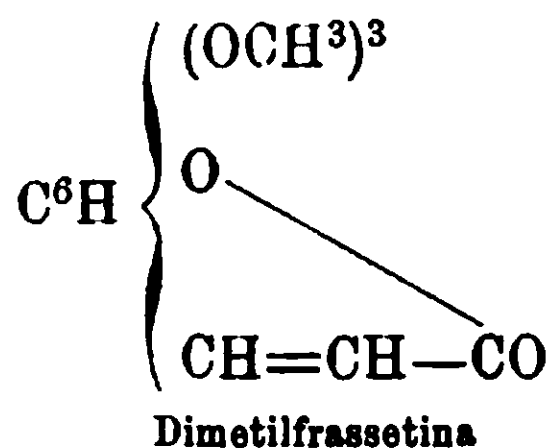
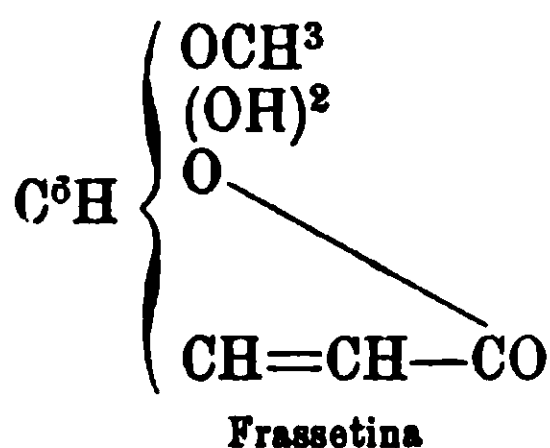
(*Giunta il 1 agosto 1895*).

In una nota precedente [1] parlando di un nuovo metodo di sintesi delle cumarine, dissi che avrei dato esempi migliori applicando il metodo specialmente ad un derivato di una tetraossibenzina e precisamente al diossimetilidrochinone di Will [2], col quale non ho potuto ottenere nessun risultato soddisfacente con altri metodi di sintesi.

Nel portare a conoscenza i composti nuovi ottenuti, oltre di dimostrare meglio l'importanza del metodo, intendo di portare un piccolo contributo alla sintesi della frassetina.

Intorno alla costituzione di tale interessante cumarina nulla ancora si sa. In una nota pubblicata all'Accademia dei Lincei [3], si è dimostrato che dessa è una metossildiossicumarina, tantochè fu possibile ottenere la dimetilfrassetina per sostituzione dei due idrogeni fenici con due radicali metili; ma niente altro si è fatto in seguito.

$$C^6H \begin{cases} OCH^3 \\ (OH)^2 \\ O\diagdown \\ \qquad\qquad \diagdown \\ CH{=}CH{-}CO \end{cases} \qquad\qquad C^6H \begin{cases} (OCH^3)^3 \\ O\diagdown \\ \qquad\qquad \diagdown \\ CH{=}CH{-}CO \end{cases}$$

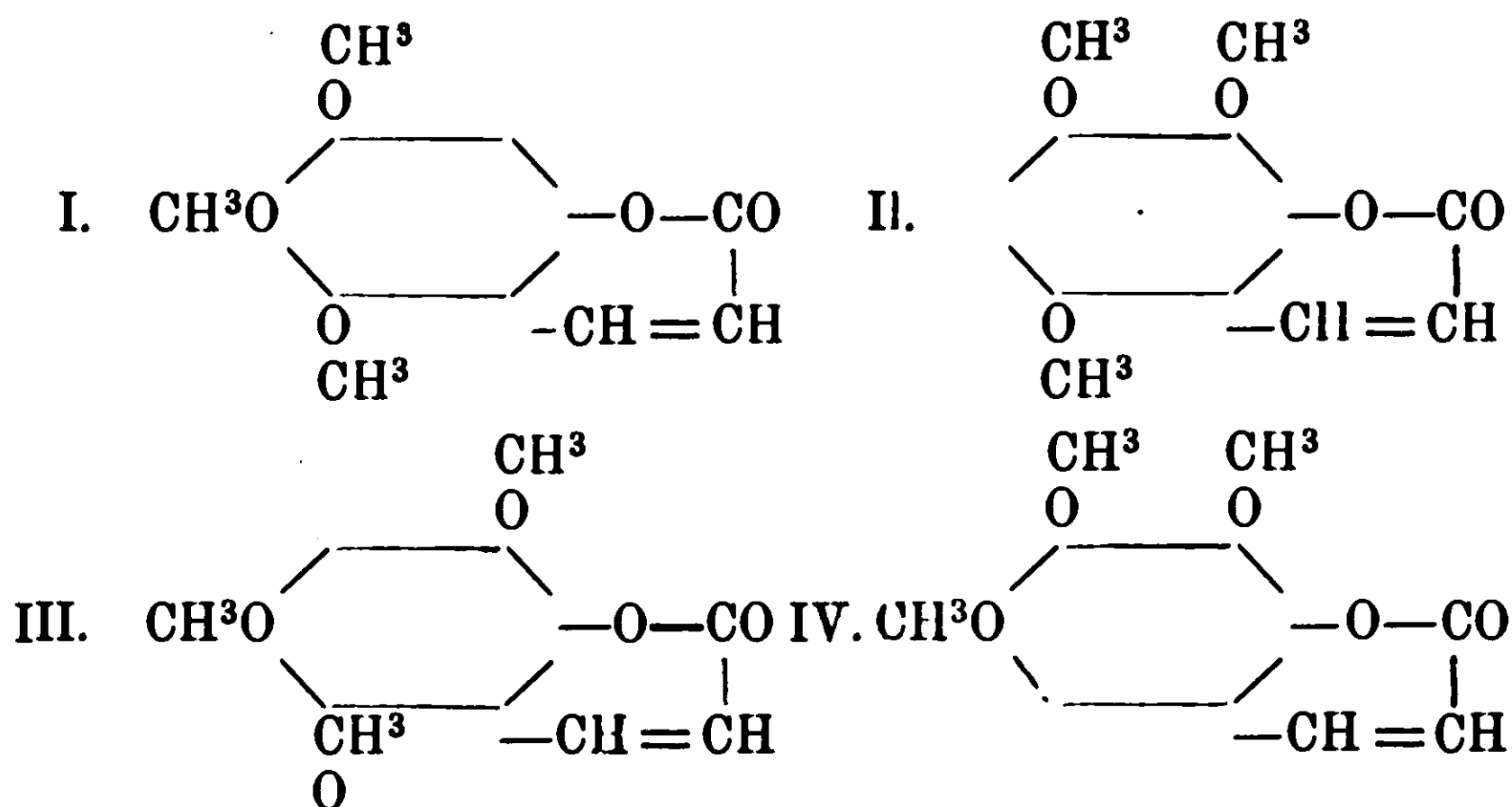
Frassetina — Dimetilfrassetina

Parecchie possono essere le formolo di costituzione della frassetina a seconda della posizione rispettiva degli ossidrili e dell'ossimetile fra di loro e nel ciclo; quelle invece della dimetilfrassetina sono limitate a quelle dipendenti dalla posizione degli ossimetili

[1] Accademia dei Lincei vol. III, 2° sem., fasc. 10°, serie 5ª e Gazz. chim. vol. XXIV, pag. 491.

[2] Berichte der cham. Gesellsch. Berlin XXI, 608.

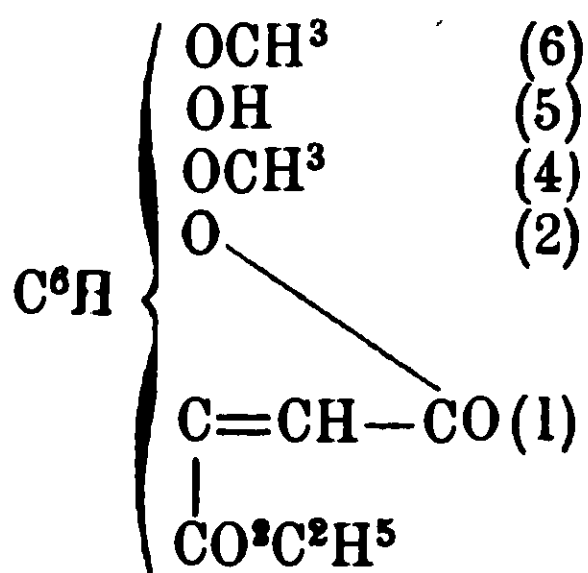
[3] Acc. dei Lincei vol. VII, 2° sem., fasc. 4° e Gazz. chim.

nel ciclo, cioè alle quattro seguenti:

```
        CH3                              CH3   CH3
        O                                O     O
       /‾‾‾‾‾‾‾‾\                       /‾‾‾‾‾‾‾\
I.  CH3O          —O—CO     II.                   —O—CO
       \________/   |                   \_______/   |
        O         -CH=CH                 O        —CH=CH
        CH3                              CH3

             CH3                         CH3   CH3
             O                           O     O
       /‾‾‾‾‾‾‾‾\                       /‾‾‾‾‾‾‾\
III. CH3O         —O—CO IV. CH3O                  —O—CO
       \________/   |                   \_______/   |
        CH3       —CH=CH                          —CH=CH
        O
```

Con questo concetto, limitato a stabilire per ora la posizione degli ossimetili nel ciclo, intrapresi lo studio della sintesi della frassetina.

Al composto corrispondente alla prima di queste quattro formolo, vi arrivai nel modo che indicherò avanti; siccome però tale composto non possiede le proprietà fisiche della dimetilfrassetina, così bisognerà concludere che questa deve certamente avere come costituzione una delle tre altre formolo soprascritte.

Dimetossilossicumarina β-carbossietilata

```
      ⎧ OCH3          (6)
      ⎪ OH            (5)
      ⎪ OCH3          (4)
      ⎪ O             (2)
C6H  ⎨   \
      ⎪     \
      ⎪ C=CH—CO (1)
      ⎪ |
      ⎩ CO2C2H5
```

Questo composto si ottiene nello stesso modo indicato nella nota precedente, sopra un nuovo metodo di sintesi delle cumarine (l. c.) e, in questo caso, operando nelle proporzioni seguenti: Si fanno sciogliere, riscaldando, gr. 5 di diossimetilidrochinone in gr. 20 di etere ossalacetico e poi si versa la soluzione, ancora calda, a poco

a poco in un bicchiere contenente gr. 40 di acido solforico concentrato, procurando di agitare continuamente. Il liquido schiumeggia un po' e prende una tinta di color rosso cupo. Si seguita ad agitare finchè la schiuma è quasi scomparsa, si lascia poi a sè finchè sia diventato perfettamente freddo, e per ultimo si versa a poco a poco in un bicchiere sopra 8-10 volumi di ghiaccio pesto, e si lascia stare il tutto per 24 ore. In questo modo si separa a poco a poco una sostanza solida rossastra che, raccolta alla pompa, lavata bene con acqua e dopo asciugata, lavata ancora una volta con etere, cristallizza dall'alcool ordinario in prismi che fondono a 199-200°.

Questi prismi diedero all'analisi i seguenti risultati :

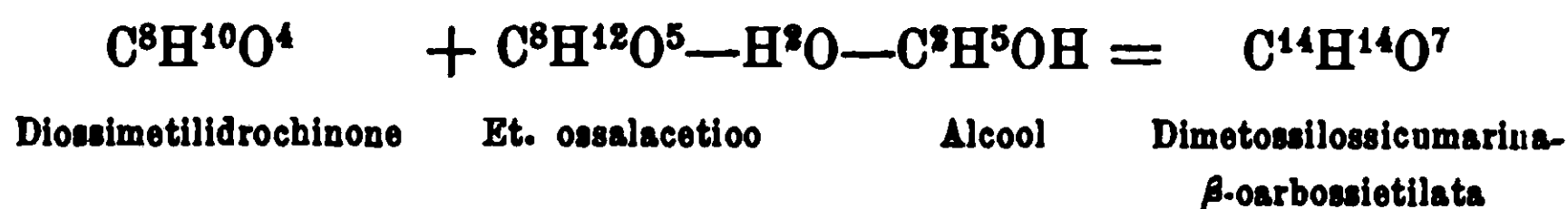
Gr. 0,2300 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,4792 e H^2O gr. 0,0985.

Da cui si ricava per 100 parti :

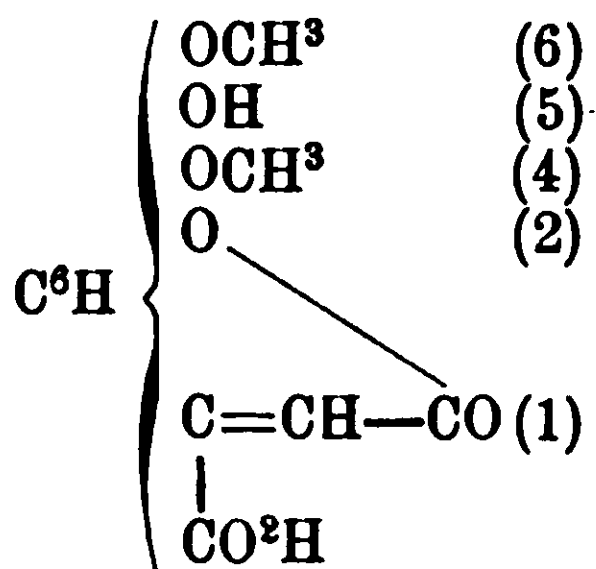
	trovato	calcolato per $C^{14}H^{14}O^7$
C	56,82	57,01
H	4,76	4,76

La formola a cui portano questi risultati corrisponde all' equazione seguente :

$$C^8H^{10}O^4 + C^8H^{12}O^5 - H^2O - C^2H^5OH = C^{14}H^{14}O^7$$

Diossimetilidrochinone   Et. ossalacetico   Alcool   Dimetossilossicumarina-β-carbossietilata

Il meccanismo della reazione è lo stesso che ho indicato nella nota precedente ove al posto del diossimetilidrochinone si trova l'idrochinone.

Il composto descritto è un po' solubile pure in acqua e in etere. Non si scioglie nelle soluzioni dei carbonati alcalini, ma bensì in quelle diluite degli idrati alcalini, colorando la soluzione in rosso carminio. Da queste soluzioni non riprecipita più inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica.

Dimetossilossicumarina-β-carbossilata

Se si acidifica con acido cloridrico una soluzione alcalina del composto avanti descritto si depositano dei piccoli aghi gialli disposti a raggi nel mentre che la soluzione da rosso-scura che era, via via prende una tinta giallo-chiara. Questo composto si ottiene pure in discreta quantità estraendo con etere le acque madri acide, da cui si è separato il composto avanti descritto.

Con un paio di cristallizzazioni dall' acqua calda del composto ben lavato precedentemente, si ottengono degli aghi gialli più o meno lunghi che fondono fra 248-250^0 scomponendosi e svolgendo bolle di gas.

Il suo punto di fusione però non è ben netto, poichè al disopra di 100^0 già incomincia a prendere un colore giallo-scuro e verso i 235-238^0 incomincia leggermente a scomporsi.

Questo composto è un acido poichè si scioglie nelle soluzioni dei carbonati alcalini, e corrisponde all' etere avanti descritto meno una molecola di alcool. Esso si scioglie nell' acqua e nell'alcool e lo soluzioni per riscaldamento si colorano in rosso, per diventare poi gialle per raffreddamento.

Gli aghi gialli ottenuti per cristallizzazione dall' acqua, mantenuti nel vuoto e sopra acido solforico concentrato per qualche tempo, oppure in istufa verso 100^0 per poche ore, si disfanno e la massa si colora in rosso, perdendo acqua.

L'analisi dimostra che questi aghi contengono due molecole di acqua di cristallizzazione.

Infatti :

Gr. 0,7806 di sostanza tenuti in istufa fra 95-98^0 per 5 ore diminuirono di peso gr. 0,0961.

Da cui si ricava per 100 :

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{10}O^7 + 2H^2O$
H^2O	12,31	11,92

Il composto rosso è anidro ed è pochissimo solubile in alcool; messo invece a contatto dell' umidità si rigonfia e ritorna giallo riprendendo le due molècole d'acqua con cui cristallizza.

Lo stesso composto rosso anidro se si fa sciogliere, riscaldando, in acido cloridrico diluito, esso sitorna giallo e, per raffreddamento, si deposita ancora in aghi gialli analoghi ai primi, ma questi a differenza di quelli non si disfanno più, non diventano più rossi e non perdono più di peso, nè per riscaldamento in istufa verso 100°, nè tenuti per qualche tempo nel vuoto e sopra acido solforico concentrato.

Con questo trattamento si ottengono due nuove modificazioni dell' acido descritto che contengono ancora tutte e due acqua, la quale non perdono se non ad alta temperatura. Di queste due nuove modificazioni l' una contiene ancora una molecola di acqua per una di acido, e la seconda una molecola d' acqua per due di acido. Si possono quindi avere ancora i due composti seguenti:

$$C^{12}H^{10}O^7 + H^2O \quad e \quad (C^{12}H^{10}O^7)^2 + H^2O.$$

Infatti, dal primo di questi due composti si ebbero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2164 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,3973 e H^2O gr. 0,0805.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{10}O^7 + H^2O$
C	50,07	50,70
H	4,13	4,22

Però tutte e due queste modificazioni sono ancora solubili nelle soluzioni acquose dei carbonati alcalini e, da queste, per azione di un acido minerale, si ottiene l' acido nella forma e composizione primitiva, cioè di nuovo in aghi gialli contenenti due molecole di acqua di cristallizzazione.

Triossimetilcumarina-β-carbossimetilata

e

Triossimetilcumarina-β-carbossilata.

Gr. 3 dell'acido sopra descritto ben polverizzato (1 mol.) viene

trattato con gr. 1,2 di potassa caustica sciolta in alcool metilico (2 mol.) e, dopo aver ottenuta la soluzione del composto, viene trattato in un palloncino con gr. 8,3 di joduro di metile (2 mol.) in leggiero eccesso, e il tutto viene poi riscaldato a ricadere con pressione di 10-15 cm. di mercurio per 5-6 ore. Dopo questo tempo si distilla l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile, ed il residuo, dopo raffreddamento, viene ripreso con acqua. Si riottiene in questo modo una soluzione ed un residuo. Questo dopo averlo raccolto e lavato bene con acqua, si fa cristallizzare dall'alcool ordinario caldo, dal quale si ottiene per raffreddamento delle lamine prismatiche, quasi bianche che fondono a 105–106° anche dopo una prima fusione.

Queste lamine diedero all'analisi i seguenti risultati:

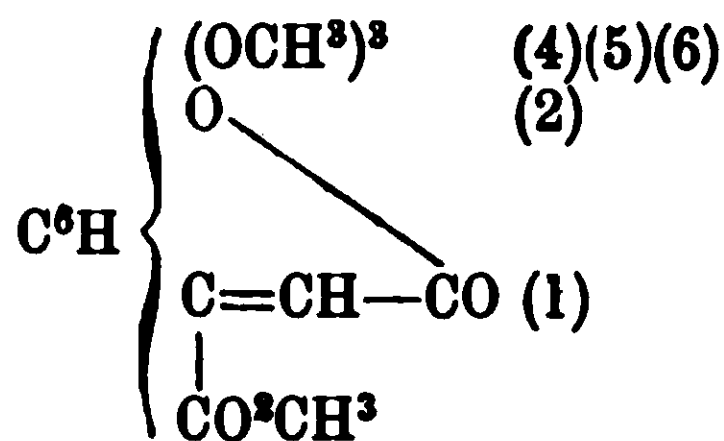
I. gr. 0,2095 di sostanza fornirono gr. 0,4367 di CO^2 e gr. 0,0923 di H^2O.

II. gr. 0,2076 di sostanza fornirono gr. 0,4334 di CO^2 e gr. 0,0983 di H^2O.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{14}H^{14}O^7$
	I.	II.	
C	56,84	56,93	57,14
H	4,89	4,94	4,76

La formola a cui portano questi risultati corrisponde a quella della triossimetilcumarina-β-carbossimetilata, cioè all'etere metilico dell'acido avanti descritto:

$$C^6H\left\{\begin{array}{ll} (OCH^3)^3 & (4)(5)(6) \\ O\diagdown & (2) \\ \quad\quad\diagdown & \\ C{=}CH{-}CO & (1) \\ | & \\ CO^2CH^3 & \end{array}\right.$$

Questo etere è quasi insolubile in acqua, solubilissimo in alcool ed etere. È pure quasi insolubile nelle soluzioni dei carbonati alcalini e degli alcali caustici a freddo. Per ebollizione con queste

ultime, si scioglie e dopo, per aggiunta di un acido, si ottengono dei cristalli gialli aghiformi i quali dall'alcool si depongono in pagliette che fondono a 209°. Lo stesso composto si ottiene acidificando con acido solforico la soluzione acquosa da cui si è separato l'etere descritto.

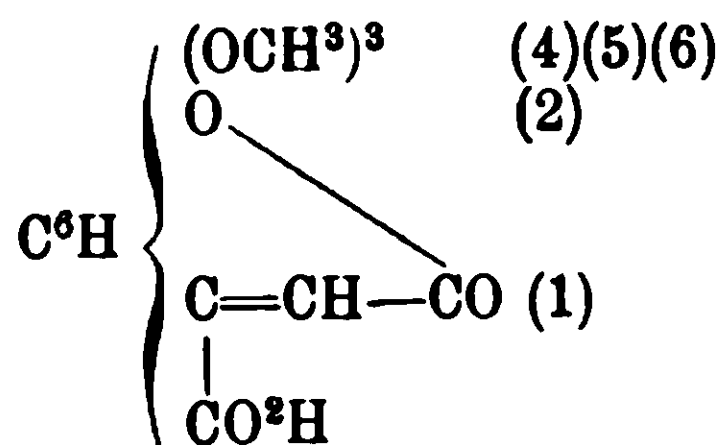
Queste pagliette diedero all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,2077 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,4223 e H^2O gr. 0,0807.

Da cui si ricava in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{12}O^7$
C	55,45	55,70
H	4,31	4,28

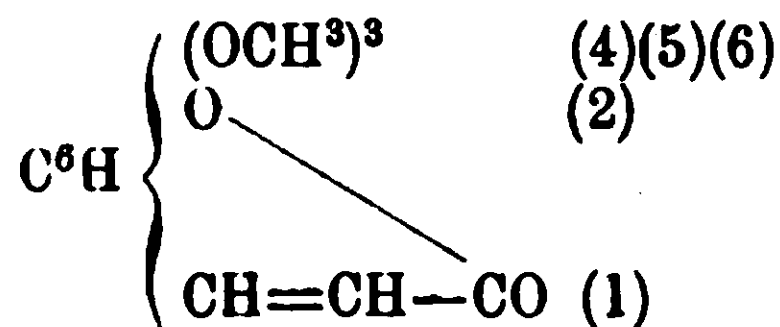
La formola $C^{13}H^{12}O^7$ a cui portano questi risultati, corrisponde al derivato acido dell' etere sopra detto, cioè alla triossimetilcumarina-β-carbossilata

```
      ⎧ (OCH³)³       (4)(5)(6)
      ⎪ O             (2)
C⁶H  ⎨    ＼
      ⎪ C═CH—CO (1)
      ⎪ |
      ⎩ CO²H
```

Questo composto è un acido inquantochè si scioglie nelle soluzioni dei carbonati alcalini e riprecipita inalterato per l' aggiunta successiva di un acido. Questo acido, come quello avanti descritto fusibile a 248-250°, se scaldato al disopra del suo punto di fusione si scompone mettendo in libertà acido carbonico.

Triossimetilcumarina

oppure

Isomero della dimetilfrassetina

```
      ⎧ (OCH³)³       (4)(5)(6)
      ⎪ O             (2)
C⁶H  ⎨    ＼
      ⎩ CH═CH—CO (1)
```

L'acido fusibile a 209° descritto avanti, mescolato con polvere

di ferro previamente arroventata e la miscela, disposta in istrati sottili, viene scaldata a bagno di lega fra 250-260°. In parte il composto sublima, la maggior parte invece si scompone. Per tale scomposizione distilla un olio con un leggiero odore di cumarina che si depone sulla parte più fredda del vaso. Quest'olio raccolto, viene sciolto in etere e la soluzione eterea, dopo averla sbattuta con soluzione di carbonato sodico, viene distillata. Si ottiene come residuo della distillazione un olio denso che si rapprende dopo poco tempo in massa quasi bianca, solubilissima in alcool, poco in etere e pochissimo in acqua. Dall'alcool cristallizza in aghi disposti a raggi fusibili a 74-75°. È pure solubile in una soluzione diluita di soda o di potassa caustica, dalle quali soluzioni riprecipita inalterata in aghi lunghi, setacei per azione di una corrente di anidride carbonica.

Questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati:

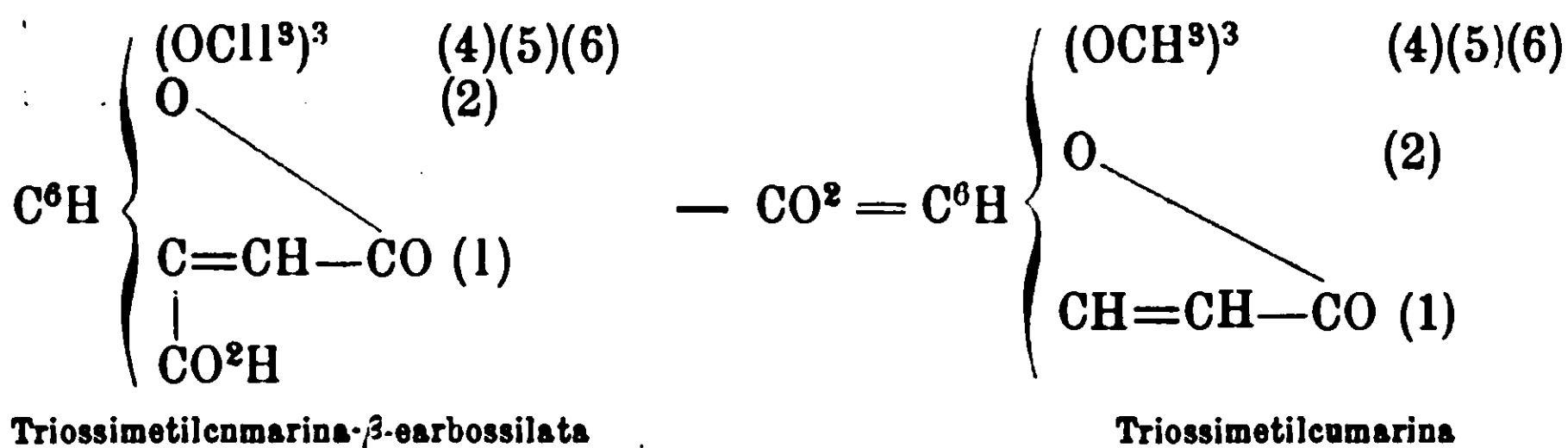
Gr. 0,2134 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,4755 e H^2O gr. 0,1032.

Da cui si ricava per 100 parti:

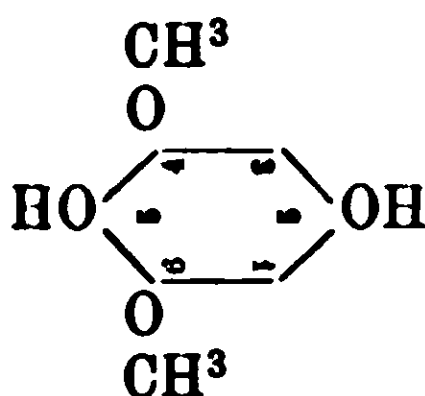
	trovato	calcolato per $C^{12}H^{12}O^5$
C	60,77	61,01
H	5,37	5,08

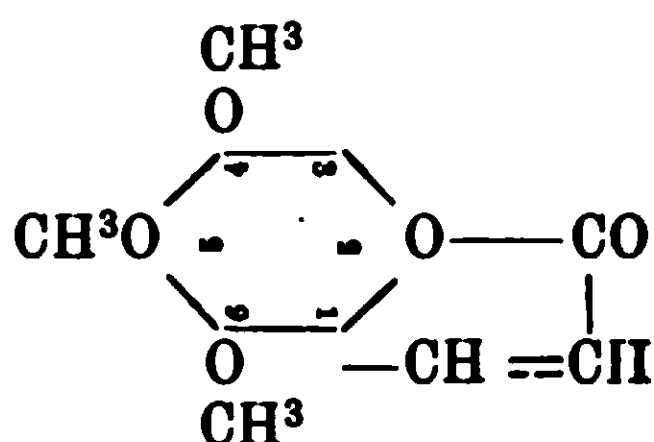
La formola a cui portano questi risultati corrisponde alla equazione seguente:

$$C^6H \left\{ \begin{array}{ll} (OCH^3)^3 & (4)(5)(6) \\ O \diagdown & (2) \\ C{=}CH{-}CO & (1) \\ \; | & \\ CO^2H & \end{array} \right. - CO^2 = C^6H \left\{ \begin{array}{ll} (OCH^3)^3 & (4)(5)(6) \\ O \diagdown & (2) \\ CH{=}CH{-}CO & (1) \end{array} \right.$$

Triossimetilcumarina-β-carbossilata — Triossimetilcumarina

Questa cumarina fatta bollire per 4-5 oro a ricadere con acido cloridrico diluito si scioglie in parte e per raffreddamento si deposita inalterata in aghi bianchi setacei.

Se la costituzione di questa triossimetilcumarina, isomero della dimetilfrassetina, sia realmente quella rappresentata dalla formola I citata in principio, lo spiega la costituzione del diossimetilidro-

chinone di Will, dal quale sono partito e che ha la seguente costituzione:

Ora sappiamo che, affinchè avvenga la formazione di un anello cumarinico è necessario che un ossidrile fenico possa trovarsi in posizione *orto* rispetto alla catena laterale.

Nel diossimetilidrochinone di ossidrili liberi col quale può avvenire formazione di catena, non si trova che quello della posizione (2); percui la formola di costituzione della triossimetilcumarina descritta deve necessariamente essere quella indicata avanti, cioè:

Anche da questa cumarina per trattamento con potassa o soda alcoolica si possono ottenere due acidi e quindi due eteri isomeri che descriverò in una prossima nota.

Roma. Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università.

Intorno allo spettro di assorbimento di alcuni cromosolfocianati;

nota di G. MAGNANINI.

(*Giunta l'11 agosto 1895*).

In precedenti comunicazioni [1] ho curato di dimostrare che la

[1] Vedi Gazz. chim. annate 1891 e 1893.

dissociazione elettrica non esercita alcuna influenza sulla colorazione; in modo particolare poi ho rilevato che per i cromoossalati alcalini che sono sali solubilissimi nell'acqua anche in soluzione concentratissima (20-25 %) si osserva l' identico spettro; perciò l'assorbimento luminoso di questi sali è assolutamente indipendente dal grado della dissociazione elettrica. Ad analoghi risultati, io sono pervenuto collo studio dello spettro di assorbimento dei cromosolfocianati potassico e sodico; e sebbene, in base ad ulteriori osservazioni, io non possa mantenere completamente le opinioni da me espresse in quelle comunicazioni, e particolarmente in una di esse; mi pare però che dalle esperienze da me eseguite si debbano trarre alcune conseguenze secondo le quali entro i limiti di osservazione *quella parte dei sali che si trova dissociata ha la medesima colorazione di quella che non è dissociata.* Nei sali colorati la colorazione è una proprietà addittiva, ciò che nel maggior numero dei casi si può spiegare colla ipotesi del colore degli joni; ma pei casi da me osservati, essa si mantiene ancora proprietà addittiva dove, a spiegare tale comportamento, tale ipotesi non può più essere invocata.

Cromosolfocianati.

Solfocianato cromico-potassico $K_3Cr(CNS)_6 + 3H_2O$.

Venne adoperato un preparato ottenuto per azione del solfocianato potassico sopra l'allume di cromo in soluzione acquosa e per prolungata ebullizione. Purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool acquoso, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 2,0360 di sostanza, seccati a 115°, perdettero gr. 0,1912 di acqua.

Gr. 1,9732 di sostanza anidra dettero gr. 0,2923 di Cr_2O_3 e gr. 0,9828 di K_2SO_4.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $K_3Cr(CNS)_6 + 3H_2O$
H_2O	9,39	9,47

	trovato	calcolato por $K_3Cr(CNS)_6$
Cr	10,13	10,06
K	22,32	22,63

Del solfocianato cromicopotassico venne determinato il comportamento crioscopico. Adoperando 15 gr. di acqua come solvente si ebbero questi risultati :

	Concentrazione della sostanza anidra	abbassamento	Abbassamento molecolare	i (1)
I.	0,551	0°,07	65,6	3,47
II.	2,317	0°,29	64,7	3,42
III.	7,34	0°,90	63,3	3,34

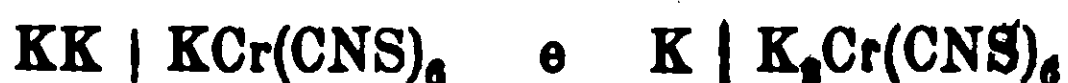
Dello stesso sale venne inoltre determinata la conducibilità elettrica a differenti diluizioni ed alla temperatura di 25°. Si ebbero questi risultati, dove *v* sono i volumi di soluzione, in litri, contenenti il grammiatomico di cromo nel cromosolfocianato.

v	1	5	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
μ_v	137	223	247	265	278	297	311	324	334	344	351

Il comportamento crioscopico e l'andamento dei valori delle conducibilità elettriche molecolari a differenti diluizioni per il solfocianato cromicopotassico, dimostrano che questa sostanza non è un sale doppio, bensì un sale complesso il quale subisce la dissociazione secondo lo schema

$$K_3 \mid Cr(CNS)_6$$

Per concentrazioni forti, come quella corrispondente ad un volume $v = 1$, e contenente gr. 5,71 di sale idrato in 10 cc. di soluzione, la dissociazione è assai piccola. Si deve ammettere che pochissime molecole si trovino dissociate completamente secondo lo schema sopraindicato, e che si abbiano altre molecole dissociate secondo gli altri possibili schemi di dissociazione

$$KK \mid KCr(CNS)_6 \quad e \quad K \mid K_2Cr(CNS)_6$$

e ciò accanto a molte molecole non dissociate.

Un calcolo però anche solo approssimativo della grandezza di tali rapporti, non è possibile.

(1) Costante 18,9.

Solfocianato cromico-sodico.

Preparato dal solfato cromico verde con solfocianato sodico, e purificato per cristallizzazioni dall'alcool. Le soluzioni vennero preparate pesando il sale anidro, seccato a 145°.

Gr. 1,0488 di sale anidro dettero gr. 0,1726 di ossido di cromo e gr. 0,4632 di solfato sodico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $Na_3Cr(CNS)_6$
Cr	11,28	11,08
Na	14,30	14,71

La determinazione della conducibilità elettrica di questo sale dette i seguenti risultati:

v	1	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
μ_v	19,1	206	225	238	250	260	269	273	276	279

Per rapporto alla dissociazione elettrolitica e per riguardo al solfocianato cromico-sodico si possono dunque ripetere le considerazioni fatte per il solfocianato cromico-potassico. Le conducibilità elettriche molecolari, a corrispondenti diluizioni, sono per il sale sodico alquanto inferiori [1] corrispondentemente alla minore velocità di trasporto del jone $\overset{+}{Na}$ in confronto a quella del jone $\overset{+}{K}$.

Fig. 2.

[1] Sembra che a diluizioni molto considerevoli i cromosolfocianati subiscano un altro ordine di dissociazione scindendosi nei sali semplici. A questo riguardo io non ho fatto però tali esperienze da potere trarre conseguenze sicure ed esatte.

Col mezzo di un apparecchio simile a quello adoperato dall'Ostwald (1), e servendomi parimenti di un prisma contenente bromonaftalina, io ho eseguito sopra una medesima lastra (2), e successivamente, le fotografie di tre soluzioni contenenti rispettivamente per litro i seguenti numeri di grammimolecole delle sostanze indicate,

$$K_3Cr(CNS)_6\ ,\ Na_3Cr(CNS)_6 \quad e \quad Na_3Cr(CNS)_6 + 2NaNO_3$$ (3).

Le soluzioni, concentratissime e molto colorate, erano contenute in un recipiente dello spessore di 0,5 mm. Identiche all'occhio nella colorazione diedero anche eguali spettri di assorbimento fig. 2

Questi risultati sono una conferma della legge di Gladstone ed Ostwald che la colorazione negli elettroliti, è una proprietà additiva (4). Però essi non si possono spiegare unicamente colla ipotesi della colorazione degli joni. Le differenze di indole costitutiva che dovrebbero verificarsi non si verificano, o per lo meno, nelle condizioni mie che sono quelle degli altri sperimentatori, queste differenze non sono tali che si possa concludere che per la parte non dissociata la colorazione sia una proprietà costitutiva. Tuttavia io riconosco che l'ipotesi della colorazione degli joni presenta un certo grado di probabilità, ciò che venne anche recentemente riconosciuto da altri (5); e debbo riconoscerlo sopratutto dopochè il signor Wagner (6) ha dimostrato che l'acido violurico anche in acqua perfettamente priva di alcali può dare soluzioni colorate, ciò che è in pieno accordo colla teoria degli joni colorati. Si deve dire anzi che, dopo i risultati da me ottenuti coi cromoossalati e

(1) Loco citato.

(2) Lastre ortocromatiche del dottor Schleusner, durata della posa 5 minuti.

(3) Per aggiunta di nitrato sodico la conducibilità del $Na_3Cr(CNS)_6$ viene diminuita.

(4) Phil. Ubag. 14, 418; Zeit. f. Phys. Ch. IX, 579.

(5) Vedi Ewan, " On the Absorption Spectra of dilute Solutions Proceedings of the Royal Society ", voi. 57.

(6) Zeit. f. Phys. Ch. XII, 314.

cromosolfocianati, le esperienze del signor Wagner restano fino ad ora la più probabile dimostrazione di tale teoria ([1]).

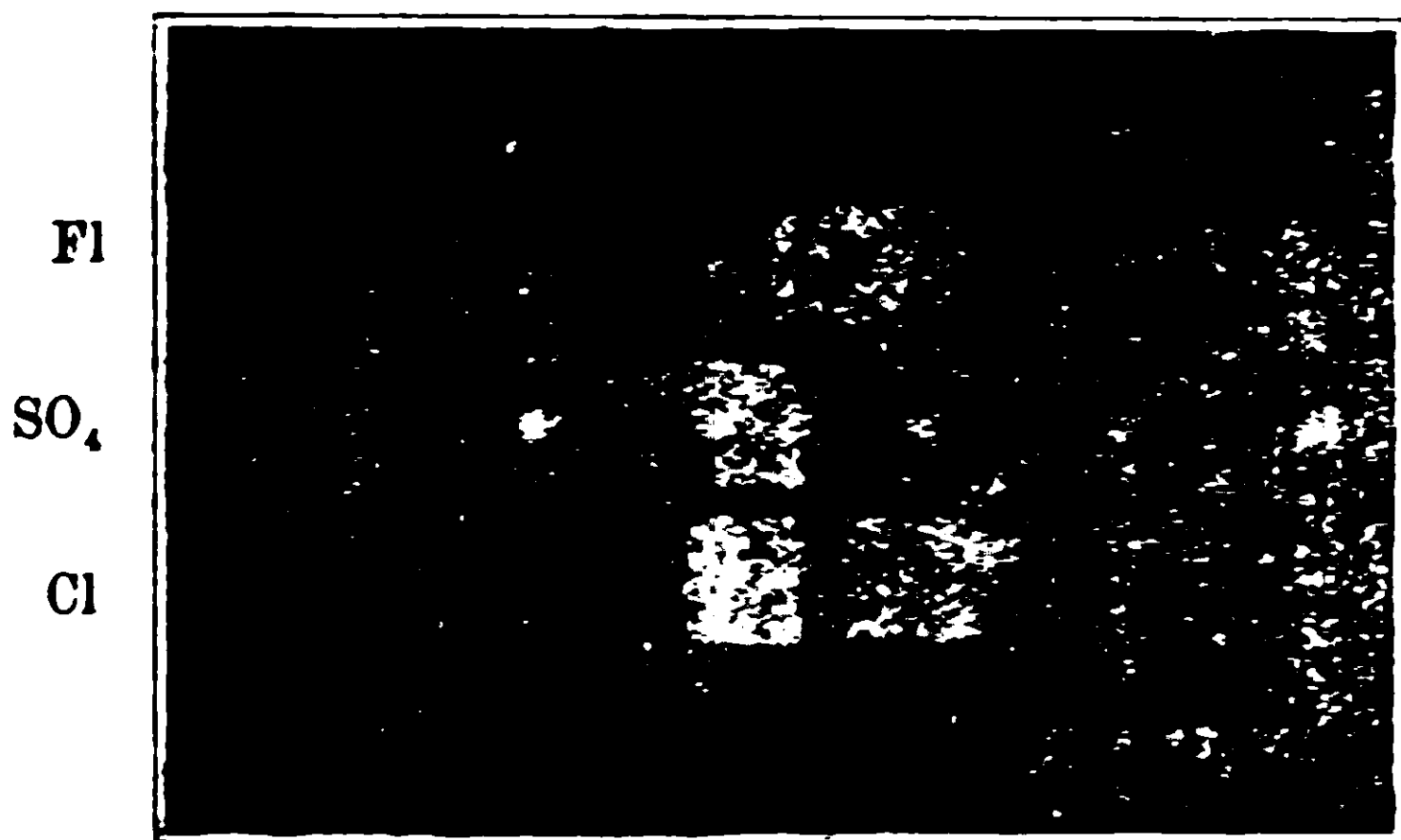
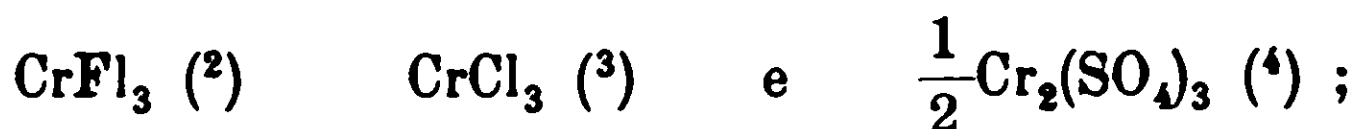



Fig 3.

Ho fatto inoltre qualche esperienza preliminare studiando i sali verdi di cromo, e paragonando gli spettri di soluzioni di fresco preparate ed equimolecolari di

$$CrFl_3 \ (^2) \qquad CrCl_3 \ (^3) \qquad e \qquad \frac{1}{2}Cr_2(SO_4)_3 \ (^4) \ ;$$

ho ottenuto in parecchie prove spettri differenti, es. vedi fig. 3.

Dopo gli importanti risultati del Piccini e di Marchetti, questo comportamento dei sali verdi di cromo, non attribuibile, ad una trasformazione di sali verdi in violetti, è favorevole alla ipotesi della colorazione degli joni, e sarebbe anche esempio di una serie di sali corrispondenti nei quali la colorazione, nelle soluzioni, è, come da prevedersi, proprietà costitutiva ([5]). Non dò però questi

([1]) In una prima comunicazione accennò ad alcuni casi analoghi a quelli dell' acido violurico, e per i quali l'ipotesi della colorazione degli joni si presta assai bene a spiegare i fatti osservati.

([2]) Preparato sciogliendo Cr_2O_3, precipitato di fresco e ben lavato nell'acido fluoridrico.

([3]) Preparato con acido cloridrico una soluzione concentrata e calda di Cr_2O_3.

([4]) Sale di Recoura (Comp. rend. 112, 857); le sue soluzioni non precipitavano affatto con $BaCl_2$.

([5]) Gazz. chim. XXII, 375 e XXIV, 545. Ewan, Comp. rendu CXX, n. 19.

risultati che come preliminari. Il problema dei sali di cromo dal punto di vista della colorazione sembra ancora assai oscuro (1).

Se potrò arrivare a più importanti conclusioni, queste formeranno oggetto di ulteriori comunicazioni a questa Gazzetta.

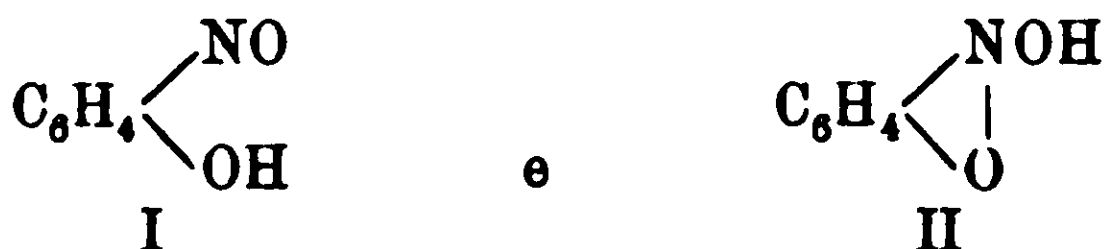
Modena, Giugno 1895.

Azione della fenilidrazina sui nitrosofenoli;

di G. PLANCHER.

(*Giunta il 16 agosto 1895*).

Ai cosidetti nitrosofenoli si possono a tutta prima attribuire due configurazioni; la fenolica e la chinossimica

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{I} \qquad \text{e} \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup NOH \\ | \\ \diagdown O\end{matrix} \quad \text{II}$$

Giustificano la prima i metodi di preparazione, per l'azione dell'acido nitroso sui fenoli; azione del nitrito di isoamile sui fenoli in presenza di etilato sodico o potassico; azione del nitrito sodico in presenza di cloruro di zinco sui fenoli sciolti in alcool; azione del solfato di nitrosile sui fenoli; azione della potassa sulle nitrosoaniline sostituite.

Conduce alle stesse conclusioni la loro ossidabilità in nitrofenoli per opera della soluzione alcalina di ferricianuro potassico e la loro facile riducibilità in amidofenoli.

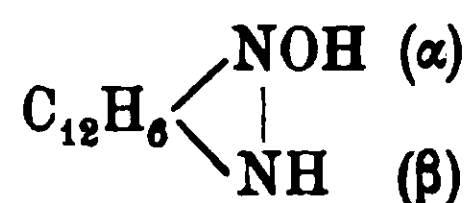
Però li. Goldschmidt (2) prima da solo e in seguito con Schmidt (3) ed altri collaboratori, ed in seguito altri chimici, ottennero per l'azione del cloridrato d'idrossilammina e di metossilam-

(1) Ho trovato che differenti preparazioni dello stesso solfato, preparato sempre nell'identica maniera, non hanno sempre identica colorazione.

(2) Ber. XVI, 2176 e XVII, 214-891.

(3) Ber. XVII, 2066 e XXVIII, 224-568, ecc.

mina sui chinoni, rispettivamente i nitrofenoli ed i loro eteri metilici. Sembrò a Goldschmidt per ciò che ad essi corrispondesse la formola di chinossime e tanto più perchè esse alla loro volta trattate con cloridrato di idrossilammina danno le diossime dei chinoni, e perchè riducendo gli eteri dei nitrosonaftoli con zinco ed acido cloridrico si formano amidonaftoli liberi e non la rispettiva combinazione anisidinica, come dovrebbe avvenire essendo il legame etereo al posto dell' ossidrile fenolico. Jlinski in seguito (¹) fece osservare che questo fatto di per sè non sarebbe concludente, giacchè Koreff (²) aveva trovato che l'α-nitroso-β-naftolato metilico è saponificato facilmente dall' acido cloridrico, e dice che la prima prova della costituzione ossimica sta nel fatto da lui scoperto, che l' α-nitroso-β-naftol dà, in condizioni proprie con ammoniaca, la β-imido α-naftochinonossima per la quale egli ha provata la formola

$$C_{12}H_6\begin{cases} NOH & (\alpha) \\ \ | \\ NH & (\beta) \end{cases}$$

Liebermann inoltre (³) ottenne cloridrati di alcuni nitrosofenoli, composti poco stabili, che sono perfettamente corrispondenti a quelli delle vere ossime e compatibili soltanto colla presenza dell'ossimido.

È chiaro che che qui esiste uno di quei casi che v. Baeyer chiama di pseudomeria (⁴) e che Laar (⁵) chiama di tautomeria.

Non fa duopo rilevare qui le acute obbiezioni fatte contro la ipotesi di quest'ultimo per parte di Goldschmidt (⁶) e di Hantzsch, nè i lavori recentissimi di Brühl (⁷) che fanno sì che non ci si possa accontentare d'ammettere che esista in questi composti un atomo di idrogeno il quale trovi nella molecola due posti differenti di equilibrio ed oscilli dall'uno all'altro, così che il corpo possa a

(1) Ber. XIX , 848 *a.*
(2) " " 177 *a.*
(3) " XXIII, 8199.
(4) " XVI , 2188.
(5) " XIX , 780.
(6) " XXIII, 2878.
(7) " XXVII, 2878.

seconda reagire secondo l'una o l'altra delle due funzioni determinate nei due posti dall'idrogeno.

È invece da ritenersi che al corpo competa una formola sola, propria alla forma stabile e che una forma labile sia possibile, ma solo in essa si trasformi per opera dei reattivi e non per propria facoltà la forma più stabile, in modo affatto momentaneo per dar luogo a certi derivati.

Io credo quindi che a questo caso siano molto bene applicabili le idee di Goldschmidt [1], cioè che la impossibilità di risolvere il quesito risieda nella inesatta applicazione dei metodi e ammettendo che al corpo compete una formola, il conflitto che in questi casi si mostra colla teoria di struttura risiede nella errata rappresentazione delle reazioni.

Egli mostra che ogni qualvolta per giungere a stabilire quale fosse la forma più stabile, si volle con artifizio, fissare il posto a questo idrogeno supposto mobile, sostituendolo cioè con un gruppo qualunque si è ricorso sempre a reattivi facilmente jonizzabili como gli alcali e gli acidi o, che durante la reazione sviluppano acidi, i quali sono gli agenti più attivi di trasposizioni molecolari, nel qual caso è impossibile essere certi che il derivato abbia la costituzione del corpo da cui si è partiti. Propone quindi per risolvere questo quesito di tentare sui corpi in questione l' azione di reattivi non elettroliti, e nella memoria citata si occupa dell' azione dell'isocianato di difenile sopra diversi sospetti tautomeri, operando in solventi non elettroliti. Egli aveva trovato che con questo reattivo i nitrosofenoli si comportano come chinonossime [2]. Io credo però che anche l'azione dell'isocianato di fenile non sia per i nitrosofenoli decisiva in modo assoluto, giacchè reagendo il fenilisocianato coli' ossidrile ovunque si trovi, questo reagirebbe tanto nel caso della formola fenolica, come di quella chinonossimica e può sempre sollevarsi il dubbio che il derivato formatosi dal nitrofenol si sia trasformato tosto in derivato dell'ossima chinonica. Per questo credo che, benchè esistano argomenti chimici molto numerosi e validi a comprovare la struttura chinonossimica e tuttavia questa sia da ritenersi come la più probabile, solo i metodi fisico-chi-

(1) Ber. XXIII, 253.
(2) Ber. XXII, 3109.

mici [1] applicati alla ricerca dei nitrosofenoli potranno dire con certezza se i nitrosofenoli liberi posseggono o no il gruppo ossimidico.

Tuttavia reputando cosa importante arricchire dal lato chimico la nostra conoscenza di fatti che possano in qualunque modo contribuire a chiarire detta questione ho ripreso lo studio dell'azione della fenilidrazina sopra questi derivati.

Se essi avessero mantenuto il loro carattere di ossime dovevano cedere il gruppo =NOH [2] e dare i fenilidrazoni dei chinoni, in caso contrario dovevasi avere la riduzione del gruppo nitroso in analogia coi risultati ottenuti da O. Fischer e Wacker [3] facendo agire la fenilidrazina sulle nitrosobasi e di quelli di Barr [4] sui nitrofenoli dai quali corpi ebbe amidofenoli.

Non era vana speranza il poter ottenere fenilidrazoni chinonici, giacchè tali corpi furono appunto ottenuti da alcuni chinoni da Zincke [5] perciò ho esteso le mie ricerche anche ai nitrosonaftoli.

Siccome però Lagodzinski e Matescu [6] per azione della fenilidrazina sul timochinone hanno ottenuto timoidrochinone, così stimavo probabile che la fenilidrazina avrebbe agito contemporaneamente riducendo il gruppo isonitroso ed il carbonile CO. È chiaro che in questo caso, che era il più probabile, non avremmo potuto avere la reazione nel senso voluto dalla formola chinonossimica.

Questa supposizione è stata confermata dall'esperienza.

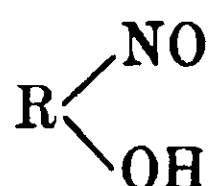
Ad assodare questo ho veduto se era possibile che come prodotto intermedio si formasse fenilidrazone, ma ho dovuto escluderlo perchè non ho trovato, nè in principio nè alla fine della reazione, tra i gas che si svolgono quelli caratteristici della decomposizione della idrossilammina, che doveva formarsi nella reazione in seguito allo spostamento dell' =NOH.

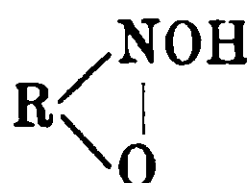
E perchè non ho trovato che il benzolazotimol fus. a 81°, nel

(1) Perkin, Journal Chem. Soc. 1892, 800.
Claisen, Ann. d. Chem. **277**, 162.
Brühl, Journal prakt. Chem. **50**, 119.
(2) Jeod. Just, Ber. XIX, 1205.
(3) Ber. **21**, 2609.
(4) Ber. **20**, 1497.
(5) Ber. **16**, 1568.
(6) Ber. **27**, 961.

quale, dopo formatosi, il fenilidrazontimochinone doveva trasformarsi sia riducibile dalla fenilidrazina in p-amidotimol in sol. di benzol, escludo che in questa reazione possano formarsi come prodotti intermedii benzolazofenoli.

Detto questo è chiaro come la riduzione delle chinonossime in amidofenoli avvenga per l'azione riducente contemporanea della fenilidrazina sia sul gruppo isonitroso che sul carbonile e non sia necessario per spiegare questa trasformazione ammettere per nitrosofenoli la formola

$$R\left\langle\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}\right.$$

ma che i risultati delle mie ricerche concordino perfettamente anche coll'altra

$$R\left\langle\begin{matrix}NOH\\|\\O\end{matrix}\right.$$

che per altre ragioni si ritiene la più probabile.

I nitrosofenoli da me studiati sono, il nitrosofenol, il nitrosotimol, il nitrosocarvacrol, il 1-nitroso-2-naftol, il 2-nitroso-1-naftol, il 4-nitroso-1-naftol. Tutti danno per l'azione della fenilidrazina amidofenoli.

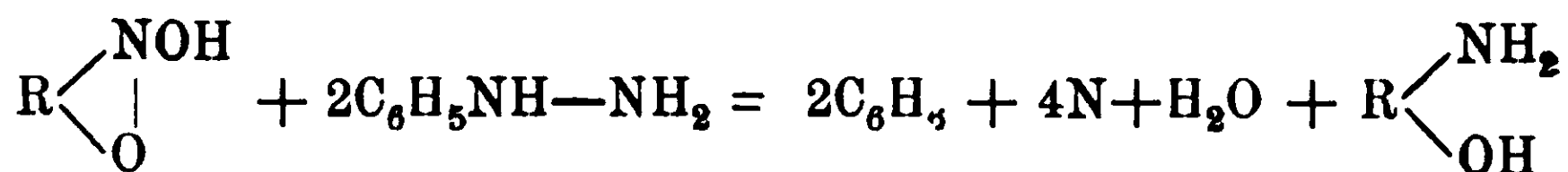
O. Fischer e Wacker [1] avevano già constatato questo fatto per il nitrosofenol dal quale in sol. eterea avevano ottenuto p-amidofenol e p-azossifenol. Resta così ora generalizzata questa reazione.

Io ho operato in sol. benzolica ed ho in ogni singolo caso veduto se si formassero prodotti intermedii.

Io non solo non ne ho constatati ma ancora posso aggiungere che il rendimento in amidofenol è, in ogni caso, soddisfacentissimo e conduce rapidamente a prodotti puri che presto vengono lavati ed essiccati evitando la grande resinificazione e perdita di prodotto che si ha cogli altri metodi in presenza di acqua e di alcali. Nella piccola porzione impura commista di fenilidrazina e prodotti di aspetto resinoso, non ho potuto rintracciare con certezza l'azossiderivato che hanno ottenuto Fischer e Wacker.

(1) Ber. **21**, 2616.

Credo inoltre di aver dimostrato che la reazione avviene stechiometricamente così :

$$R\left\langle\begin{matrix} NOH \\ | \\ O \end{matrix}\right. + 2C_6H_5NH{-}NH_2 = 2C_6H_6 + 4N + H_2O + R\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}\right.$$

Nitrosofenol + Fenilidrazina.

Fischer e Wacker hanno riscontrato che in questa reazione diretta si ha un grande innalzamento di temperatura e sviluppo di vapori e di gas. Moderando però l'azione coll'operare in soluzione eterea, constatarono che si svolgeva azoto ed ammoniaca, mentre si separavano delle pagliette brillanti, riconosciute per p-amidofenol.

Nell'etere restava sciolto un prodotto che dopo purificazione dimostrò all'analisi di avere la composizione di un azossifenol con una molecola di acqua, che perdeva a 100°.

Io ho ripetuto questa reazione in soluzione benzolica e scaldando alquanto per avere la riduzione completa ed un prodotto unico, adoperando a tal uopc le quantità richieste dall'equazione su esposta.

10 gr. di nitrosofenol sospesi in circa 50 gr. di benzol furono trattati agitando con gr. 18 (teoria 17,56) di fenilidrazina. Già a freddo comincia la reazione con svolgimento di azoto e di piccolissime traccio di ammoniaca, e di mano in mano le sviluppo gassoso cresce e la temperatura si innalza per modo che spesso bisogna mitigare la reazione raffreddando con acqua.

Quando la reazione è sul finire e lo sviluppo gassoso è affievolito si scalda per qualche tempo a ricadere su di un bagno maria. Quindi si scaccia alquanto del solvente distillandolo via.

Col raffreddamento si separa un prodotto cristallino abbondante che si raccoglie su filtro e si spreme alla pompa, e si lava rapidamente con benzol ed etere con che si ottiene bel bianco e rapidamente secco. Esso fonde decomponendosi a 184° e dà con cloruro di benzoile a 130° in benzoilderivato fus. a 227°. Ciò che lo identifica col p-amidofenol.

Il benzol concentrato dà nuove quantità di p-amidefenol.

Nell'ultima porzione resinosa che proviene dall'evaporazione totale del solvente ho ricercato invano l'azossifenol, operando come già Fischer e Wacker.

Il rendimento in p-amidofenol è assai buono e la fenilidrazina mi pare il miglior reattivo per avere in poco meno di due ore dal nitrosofenol p-amidofenol in quantità abbondante sufficientemente puro e secco. Usando come solvente l'alcool invece del benzol non si hanno buoni risultati. Con quantità inferiore di fenilidrazina non si ha la reazione completa.

Nitrosotimol + fenilidrazina.

La reazione diretta fra i due prodotti è pur essa violenta.

In soluzione benzolica procede a freddo, solo lentamente e tarda anzi a cominciare, portando invece la temperatura a 30-35°, essa si fa tosto viva con grande sviluppo di gas che fu conosciuto essere azoto, la debole reazione alcalina che mostra detto gas è dovuta a piccole traccie di ammoniaca, dovute forse a decomposizione della fenilidrazina, se essa procede troppo viva si modera raffreddando con acqua. Quando è quasi finita si porta il solvente all'ebullizione e si fa ricadere per alquanto tempo, indi si filtra e si distilla via tanto solvente che la sostanza cominci a separarsi in cristalli anche a caldo.

Dopo raffreddamento si gettano i cristalli su filtro e si spremono alla pompa, indi si lavano rapidamente con bonzol, con etere di petrolio e con etere affinchè i solventi passino incolori. Indi si spremono e si seccano rapidamente o a 60° o nel vuoto.

Cristallizzato da una miscela di benzol e di etere di petrolio prima e dall' etere solforico evitando il contatto prolungato coll'aria si ha in stupende tavole incolore fus. a 177°,5-179°. Liebermann ed Jlinski ([1]) danno il p-amidotimol come fondente a 176-177°. Mantenuto nell'aria secca si conserva a lungo inalterato, anche in presenza della luce. Si altera però facilmente in presenza dell'aria umida e contenente vapori acidi o ammoniacali prendendo una tinta sempre più bleuastra.

([1]) Ber. XVIII, 3199.

Esso è solubile molto in alcool, meno in benzol e in cloroformio, meno ancora in etere solforico e poco affatto in etere di petrolio.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. 0,2400 gr. di sostanza seccata nel vuoto e sull'acido solforico hanno dato 16,8 ccm. di azoto misurato a 11° e a 752,8 mm. di pressione.

II. 0,2082 gr. di sostanza diedero gr. 0,5575 di CO_2 e gr. 0,1944 di H_2O.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}(OH)(HN_2)$
C=	73,03	72,72
H=	9,34	9,09
N=	8,37	8,48

Il benzolo filtrato diede per coacentrazione nuove quantità di prodotto, ed in ultimo una porzione oleosa che lavata con acido solforico diluito diede una piccola quantità di sostanza bruna che non ho potuto sin'ora caratterizzare.

In vista del modo perfettamente piano con cui la reazione procede ho voluto qui fare la constatazione qualitativa del benzol che si forma nella reazione ed ho operato così:

Sciolto il nitrosotimol in poco alcool, cioè in quanto appena occorreva per la soluzione, ho aggiunto la quantità richiesta di fenidrazina ed ho lasciato compiere la reazione in un pallone, congiunto ad apparecchio a riflusso ben funzionante, e immerso in molta acqua fredda, agitando di quando in quando.

Indi ho distillato via tutto ciò che passava a bagno maria bollente.

Il distillato fu di nuovo rettificato raccogliendo la prima metà di distillato, la quale diluita con acqua si divise in due strati, il

[1] Si ottiene bene p-amidotimol anche riducendo il nitrosotimol in soluzione alcoolica bollente, con potassa e polvere di zinco aggiunta a piccole porzioni fino a decolorazione e precipitando in seguito la soluzione alcoolica filtrata con soluzione di anidride solforosa e separando rapidamente il prodotto. Come pure riducendo la soluzione alcoolica bollente del nitrosotimol con polvere di zinco in presenza di cloruro di calcio.

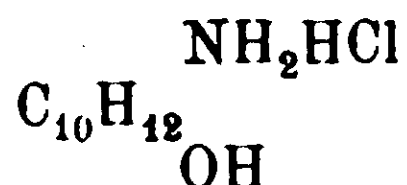
Il rendimento però che si ha con questi metodi non raggiunge quello dato dalla fenilidrazina, tuttavia essi sono assai preferibili a quello del cloruro stannoso.

superiore dei quali fu lavato con acqua acida, indi con acqua distillata fu seccata sul cloruro di calcio. Bolliva ad 80^0 ed era benzol. Diede la formazione di nitrobenzol, e quella dell'anilina riconosciuta a mezzo dell'ipoclorito e della reazione dell'isocianato.

Ho tentato anche una determinazione quantitativa e per questo invece che diluire con acqua l'alcool distillato, ho cercato di separarlo dal benzol rettificando prima senz'altro e quindi cercando di trattenere l'alcool col sodio. Ma debbo dichiarare che le perdite erano forti e il benzol ottenuto era in quantità minore di ciò che richiede la teoria quantunque non se ne scostasse più di un quarto.

A scopo di caratterizzare l'amidotimol che è assai importante per la chimica dei terpeni ho preparato i seguenti derivati:

Cloridrato di p-amidotimol

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}NH_2HCl \\ OH\end{matrix}$$

Fu ottenuto facendo passare una corrente di acido cloridrico secco sulla soluzione eterea di p-amidotimol; lavando in seguito il prodotto con etere secco e seccando il derivato sul cloruro di calcio.

È un corpo bianco cristallino che si conserva discretamente, ma perdendo poi acido cloridrico si colora in bleu. È poco solubile in etere, più in alcool e in acqua, poco però in acido cloridrico concentrato.

Fonde a 255^0, imbrunendo a 250^0 circa.

All'analisi ha dato questi risultati:

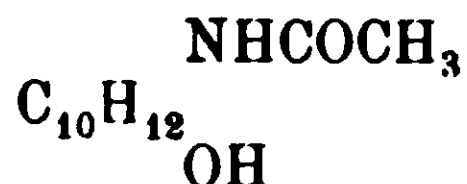
0,2242 gr. di sostanza secca diedero gr. 0,1593 di ClAg.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}NOCl$
Cl=	17,57	17,62

Un campione rimasto molto tempo all'aria mostrò di aver perduto acido cloridrico e diede invece 17,33 $^0/_0$ di cloro.

Acetilamidotimol

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}NHCOCH_3\\OH\end{matrix}$$

Si ottiene lasciando reagire a freddo l'anidride acetica sull'amidotimol polverizzato finamente; la massa, si riscalda dapprima fonde e si rapprende quindi in cristallini bianchi che lavati per macinazione sotto etere solforico (dove sono quasi insolubili) e filtrati e lavati di nuovo sul filtro collo stesso solvente costituiscono un bel prodotto bianchissimo che, mantenuto nel vuoto in presenza di acido solforico, fonde esattamente a 174-175° ed all'analisi ha dato questi numeri :

0,1777 gr. di sostanza diedero 10,4 ccm. di azoto misurati a 5° e a 739,25 mm. di pressione.

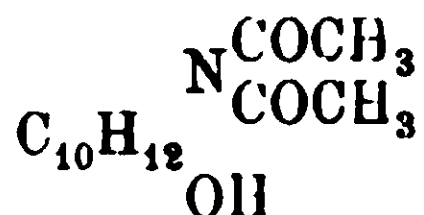
E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}O_2N$
N=	7,02	6,76

Questa sostanza è poco solubile in benzol e in etere di petrolio, è solubile invece nell'acido acetico e nell'alcool tanto concentrati che acquosi, più a caldo che a freddo. Cristallizza dall' alcool diluito bollente in belli aghi molto sviluppati, assume però facilmente una leggera tinta rosea.

Esso è facilmente solubile in potassa, non reagisce colle aldeidi, può assumere altri due gruppi acetilici, epperò ha l'ossidrile libero e contiene il $COCH_3$ nell'amido.

Diacetilamidotimolato di acetile

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}N\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\\OH\end{matrix}$$

Si ottiene scaldando in tubi chiusi a 180-200° per alcune ore il p-amidotimol o il suo etere acetilico con eccesso di anidride acetica.

Il contenuto del tubo raffreddato rimane oleoso, ma lavato con carbonato sodico diluito si solidifica.

Seccato viene cristallizzato dall' etere di petrolio pesante nel quale però è moltissimo solubile. Si ottiene in lunghe pagliette incolore e brillanti fus. a 88-90°.

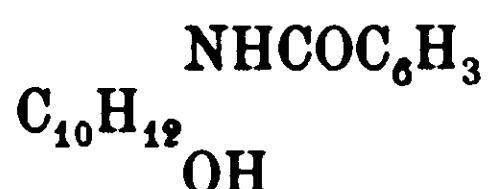
È solubile in benzol e in etere di petrolio e in alcool anche diluito.

0,2975 gr. di sostanza diedero ccm. 13 di azoto misurati alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 739,85.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{21}O_4N$
N=	4,84	4,81

Benzoilamidotimol

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}NHCOC_6H_3\\OH\end{matrix}$$

Si ottiene facendo agire l' anidride benzoica sul p-amidotimol sciolto in benzol, si scalda verso i 70-80° per pochi minuti, indi si lascia raffreddare. Il prodotto che se ne separa viene filtrato e si scioglie quasi completamente in potassa diluita.

Si precipita il prodotto da questa soluzione filtrata con una corrente di anidride carbonica e si cristallizza dall' alcool acquoso bollente, fonde a 178-179° e in aghetti incolori raggruppati a fascetti, sembra che la sua soluzione potassica venga facilmente saponificata in presenza di carbone animale per cui non si può al caso decolorare in questo modo.

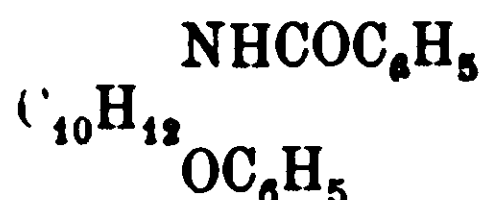
Seccato nel vuoto sull'acido solforico ha dato i seguenti risultati:

0,3119 gr. di sostanza diedero 14,4 ccm. di azoto misurati alla temperatura di 25° e a 739,59 mm. di pressione.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{19}O_2N$
N=	5,04	5,20

Benzoilamidotimolato di benzoile

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

Si ottiene scaldando p-amidotimol con la quantità calcolata, più

un leggero eccesso di cloruro di benzoile a 160–170° per circa mezz'ora, indi alcalinizzando con soluzione di idrato sodico e facendo bollire ed agitando fino ad avere decomposto tutto il cloruro di benzoile. Il prodotto raffreddato si getta su filtro, si lava con acqua, lavato quindi con un poco di alcool bollente si cristallizza dallo stesso solvente e col raffreddamento si separa in aghi bei bianchi che furono ricristallizzati dall'alcool acquoso e seccati fondono a 166–167°. Nel solvente restano delle porzioni impure dello stesso derivato.

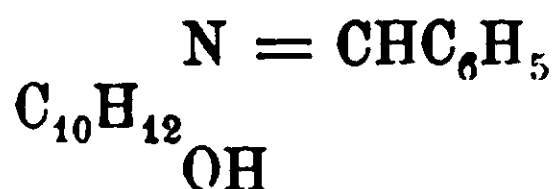
All'analisi ha dato questi risultati :

0,2885 di sostanza diedero 10 ccm. di azoto misurati alla temperatura di 26° e a 731,1 mm, di pressione.

Da cui per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{23}O_3N$
N=	3,83	3,75

Benzilidenamidotimol

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix} N = CHC_6H_5 \\ OH \end{matrix}$$

Si prepara scaldando per 2 ore a 120–150° p-amidotimol con aldeide benzoica distillata di recente. Il prodotto viene quindi cristallizzato dal benzol e dall' etere di petrolio. Esso si depone da questo solvente in aghi finissimi,alquanto giallicci e dal benzol in prismetti più sviluppati. Può cristallizzarsi anche dall'alcool diluito, ma in quello più facilmente si altera e le soluzioni appena gialle presto assumono una tinta violetta sempre più cupa.

Si può avere pochissimo colorato dall' etere di petrolio e credo anche che il prodotto sia incoloro , ma difficilmente esso si serba tale durante la soluzione.

Secco fonde a 148–150°.

È solubile a caldo in idrato potassico dal quale però viene facilmente decomposto, e con anidride acetica dà un derivato ben cristallizzato che io non ho studiato, ma che non dubito essere il benzilidenamidotimolato di acetile.

Il benzilidenamidotimol ha da dato all'analisi il seguente risultato.

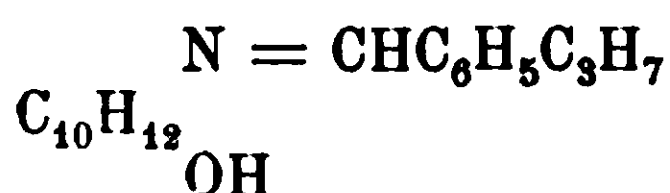
0,2551 di sostanza diedero ccm. 13 di azoto misurati alla temperatura di 24° e a 739,05 mm. di pressione.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N=	5,53	5,72

L'aldeide m-nitrobenzica dà un derivato giallo, fus. a 161-162°.

Cumiliden-p-amidotimol

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix} N = CHC_6H_5C_3H_7 \\ OH \end{matrix}$$

Si ottiene come il benzilidenderivato, esso è però meno solubile di questo nell' etere di petrolio e nel benzol bollenti , fonde a 153-154°.

Ha dato all'analisi i seguenti risultati :

0,2489 di sostanza diedero 10,8 ccm. di azoto misurati alla temperatura di 27° e alla pressione di 735,9 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{25}NO$
N=	4,80	4,75

Nitrosocarvacrol + Fenilidrazina.

Gr. 10 di nitrosocarvacrol preparato col metodo da me descritto insieme al prof. Mazzara, cioè per l'azione del nitrito di amile sul carvacrol in presenza di alcoolato potassico; perfettamente puro e fus. a 153-154°, fu sciolto in benzol e trattato con 13 gr. (teoria 12,06) di fenilidrazina. La reazione ha lo stesso andamento che pel nitrosotimol ed il prodotto fu separato allo stesso modo.

Esso venne ricristallizzato dal ligroino bollente ed ha gli stessi caratteri che gli attribuiscono Paternò e Canzoneri [1], fonde a 134°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

I. 0,2368 gr. di sostanza diedero gr. 0,6259 di CO_2 e gr. 0,1985 di H_2O.

[1] Gazz. chim. VIII, 502.

II. 0,2664 gr. di sostanza diedero ccm. 19,6 di azoto misurati alla temperatura di 14° e a 741,25 mm. di pressione.

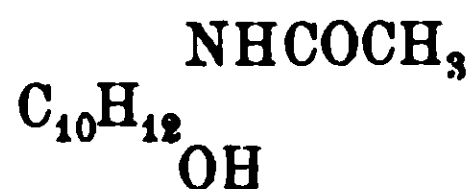
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}ON$
C=	72,76	72,72
H=	9,31	9,09
N=	8,57	8,48

Il rendimento in p-amidocarvacrol è ottimo.

Il suo cloridrato ottenuto come quello del timol comincia a decomporsi a 250°, fonde con poca regolarità intorno a 280°.

Acetilamidocarvacrol

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}NHCOCH_3\\ OH\end{matrix}$$

Questo derivato fu preparato come il corrispondente del timol, fonde a 176-177°, è più solubile nell' etere del corrispondente derivato del timol e cristallizzato dall'alcool debole depone lentamente dei grossi cristalli incolori.

All'analisi ha dato questi risultati :

0,2635 gr. di sostanza diedero 16,4 ccm. di azoto misurati a 16° e a 731,47 mm. di pressione.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N=	7,10	6,76

1-nitroso-2-naftol + fenilidrazina.

Il nitroso-β-naftol per questa reazione fu preparato col metodo indicato da Henriques e Jlinski [1] e depurato preparandone il sale sodico; cristallizzato da una miscela di benzol e ligroino fondeva a 110°. Colla fenilidrazina in soluzione benzolica si comporta come i succitati nitrosofenoli. Fu adoperato come solvente anche l'alcool, ma il benzol serve assai meglio perchè in questo l'amidonaftol es-

(1) Ber. XXVIII, 704.

sendo poco solubile si ottiene direttamente dalla preparazione senza ulteriori manipolazioni bel bianco, lavandolo sul filtro con benzol ed etere solforico fino a scomparsa della colorazione sul filtro. Si scioglie alquanto in etere con fluorescenza violetta.

Il suo cloridrato è poco solubile e si altera. Dà con acido picrico un precipitato giallo caratteristico.

La sua soluzione ammoniacale gialla imbrunisce alla luce.

Esso è l' amido-β-naftol di Stenhouse e Groves ([1]). Da esso ho ottenuto il benzoil-1-amido-2-naftol di Villg Boettcher ([2]).

Se invece dell' amidonaftol si fosse formato il fenilidrazone di Zincke ([3]) avrei dovuto riscontrare un corpo rosso-oro fus. a 138°.

4-nitroso-1-naftol + fenilidrazina.

L'α-nitroso-α-naftol fus. a 190° fu preparato secondo le prescrizioni di Henriques e Jlinski già citati e separato dal suo isomero che si forma nella stessa reazione mediante il trattamento con potassa alcoolica nella quale resta sciolto soltanto il sale dell' α-nitroso-α-naftol.

Esso ha dato cogli stessi fenomeni notati per gli altri nitrosi, l'α-amido-α-naftol di Liebermann e Dittler corpo facilmente alterabile all'aria il cui cloridrato dà dei fiocchetti bleu e che trattato con cloruro ferrico dà α-naftochinone.

2-nitroso-1-naftol + fenilidrazina.

Questo β-nitroso-α-naftol fu ottenuto insieme all'α-nitroso-α-naftol e separato come si è detto. Il suo sale potassico lavato con alcool fu decomposto con acido cloridrico ed il nitroso ottenuto cristallizzato dal benzol, esso fondeva a 152°.

Trattato come sopra con fenilidrazina in benzol dà esso pure β-amido-α-naftol identificabile per ciò che la sua soluzione alcalina agitata all' aria dà una pellicola di imidoossinaftalina (?) di Lie-

([1]) Ann. 189, 153.
([2]) Ber. XVI, 1933.
([3]) Ber. XV, 1563.

bermann, color bleu con riflessi metallici che separata per filtrazione e sciolta in alcool dà una soluzione bleu intensa.

Questa memoria era già pronta per la pubblicazione quando ebbi conoscenza del lavoro dei signori O. Wallach e F. Neumann inserito nell'ultimo fascicolo dei Berichte der deutschen Chem. ecc. (1) testè uscito nel quale questi due chimici si occupano della descrizione dell'amidotimol e dell'amidocarvacrol come prodotti non conosciuti o male conosciuti, e ne preparano alcuni eteri.

Debbo far notare ai suddetti autori che il p-amidotimol fu ottenuto ed analizzato da Liebermann e Jlinski (2) che lo danno fusibile a 176-177°.

In quanto poi al p-amidocarvacrol fu preparato già e descritto da Paternò e Canzoneri (3) come fus. a 134°, e non da Mazzara. Essi hanno descritto anche il cloridrato come fus. a 250°.

In una corrispondenza da Torino da Ugo Schiff inserita nei Berichte der deutschen ecc. (4) è riportato un sunto della memoria di Paternò e Canzoneri e per errore è attribuito all'amidocarvacrol 304° come punto di fusione e questo è riportato pure nel Beilstein, il che ha tratto in errore i predetti autori, i quali non hanno ricorso alla memoria originale.

In quanto alla descrizione dei derivati fatta dai medesimi ricercatori non ho da opporre altro che ciò che di contrario alle loro ricerche ho esposto in questa memoria nella descrizione dei derivati dell'amidotimol e dell'amidocarvacrol. Se i signori O. Wallach e Neumann si fossero data la pena di consultare la nostra bibliografia avrebbero trovato anche che già io ed il Prof. Mazzara (5) avevamo fatto notare che il miglior rendimento in nitrosocarvacrol si otteneva preparandolo col metodo da Walcker (6) usato pel nitrosofenol cioè per l'azione del nitrito di isoamile.

Parma. R. Istituto Chimico. Agosto 1895.

(1) Ber. XXVIII, 1660.
(2) Ber. XVIII , 3199.
(3) Gazz. chim. ital. VIII, 502.
(4) Ber. XII. 883.
(5) Questa Gazz. chim.
(6) Ber. XVII, 822.

Sopra alcuni nuovi bromoderivati del carbazol;

di G. MAZZARA e A. LEONARDI

(*Giunta il 16 agosto 1895*).

Nell'intento di studiare la costituzione dei nitro e bromoderivati del carbazol, da noi pubblicati in questa Gazzetta chimica, abbiamo cercato di modificare il metodo di preparazione del benzoilbibrocarbazol, onde evitare la formazione di sostanze resinose o di altri prodotti che si avevano bromurando il benzoilcarbazol in soluzione acetica.—Abbiamo osservato che il migliore rendimento lo si aveva facendo agire a freddo il bromo sul benzoilcarbazol (1 p.) sciolto in cloroformio (6 p.), e ricuperando dopo ventiquattro ore il solvente per distillazione.—Se invece si faceva cadere il bromo goccia a goccia su una soluzione bollente di benzoilcarbazol (1 p.) in solfuro di carbonio (20 p., in pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere) si aveva solo il bibromoderivato anche quando si impiegava un forte eccesso di bromo e si prolungava il riscaldamento per parecchie ore; mentre aggiungendo il bromo e riscaldando solo dopo cessata la reazione cominciata a freddo, oltre il bibromocomposto si formava in piccola quantità un benzoiltribromocarbazol di cui ci occuperemo più avanti,

Sperando di ottenere dal benzoilbibromocarbazol o del bibromo libero, per parziale uscita di bromo, i nitrobromoderivati da noi già descritti, abbiamo fatto agire sui detti bromoderivati 10-12 parti di acido nitrico a 1,46 a freddo e a caldo; ma nel primo caso la reazione non avveniva che in piccola quantità, e nel secondo si avevano, insieme a molta sostanza resinosa e acido metanitrobenzoico non che del bromo libero, diversi nitroderivati fusibili a diverse temperature che vanno da 225 a 305°, secondochè si scaldava più o meno a lungo, dei quali non ci siamo occupati, giacchè, avendo all'analisi dato cifre che portavano a dei polinitrocomposti (1), non presentavano alcun interesse per noi, che volevamo stabilire solamente la costituzione di composti già noti.

(1) Questi nitroderivati sono pochissimo solubili nei solventi ordinari (benzol, acido acetico ecc.) da cui si depongono in aghi o in fiocchi aghiformi di un giallo più o meno carico.

Abbiamo perciò cercato di avere il nitrobromo dal bibromobenzoilcarbazol sciolto in acido acetico facendo agire per un' ora a caldo una quantità di acido nitrico a 1,46 doppia della richiesta; ma anche in questo caso si è avuto, insieme a benzoilbibromocarbazol inalterato, dell'acido metanitrobenzoico, del bromodinitrocarbazol fus. a 255° e un po' di vapori di bromo.

Nell'intento di ottenere per via indiretta il nitrobromocarbazol, abbiamo tentata la riduzione parziale del dinitrocarbazol conosciuto mediante la quantità richiesta di stagno ed acido cloridrico o di cloruro stannoso; ma invece di ottenere il corrispondente nitroamidoderivato, da cui volevamo passare al nitrobromo per sostituzione di $—NH_2$ col Br, si ebbe del diamidocarbazol, mentre la metà del dinitro impiegato rimaneva inalterato.

Abbiamo allora cercato di preparare un nitroamidocarbazol nitrando il nostro amidocarbazol fus. a 246°. A tale uopo si sciolse l'acetamidocarbazol corrrispondente, fus. a 213-214°, in acido acetico anidro e si aggiunse a freddo e a poco a poco la quantità richiesta di acido nitrico a 1,16; si separò così, dopo avere leggermente riscaldato, un ACETAMIDONITROCABBAZOL insolubile nei solventi ordinari, e che dall'anilina bollente cristallizza in minutissimi aghi gialli infusibili. — Da questo acetamidonitroderivato si ebbe l'AMIDONITROCARBAZOL libero saponificando con potassa alcoolica. — Il nitroamido ottenuto, lavato con acqua e cristallizzato dall' anilina bollente per essere anch' esso insolubile nei solventi ordinari, si presenta sotto forma di polvere cristallina rosso-scura infusibile. Trattato coi metodi soliti, che servono per lo scambio dell'NH_2 in Br, ha dato risultati affatto negativi.

Il nitrocomposto fus. a 255°, che è un po' più solubile nel benzol e noil'acido acetico, è in minutissimi aghi gialli.

All'analisi diede cifre corrispoodonti a quelle richieste pel bromonitrocarbazol:
Gr. 0,2246 di sostanza diedero gr. 0,1237 di BrAg.

	trovato	calcolato
Br °/₀ =	23,44	23,81

Il prodotto fus. a 305° si separa dall'acido acetico bollente, in aghi lucenti dI colore giallo-oro; si scioglie a caldo in anilina, con cui si combina dando una sostanza dI nn bel colore bleu intenso, un po' solubile nell'acqua e negli acidi diluiti.

Il nitro e il nitrobromocarbazol conosciuti non sono modificati dall' anilina; e il dinitrocarbazol, che del resto non fonde ancora a 320°, non solo non viene modificato dall' anilina, ma si depone inalterato e puro in piccoli aghi gialli dalle soluzioni bollenti di essa.

Acetilbibromocarbazol.

Non ci restava che tentare di avere il nitrobromocarbazol da un bibromocomposto che meglio si prestasse sia per la solubilità, sia perchè per l'azione dell'acido nitrico non avesse a dare, come il benzoilbibromocarbazol, dei prodotti secondari che avessero a rendere più difficile la depurazione dei prodotti principali; epperciò abbiamo preparato l'acetilbibromocarbazol facendo agire l'anidride acetica, in tubi chiusi a 240^0 per 6-8 ore, sul bibromocarbazol.

Abbiamo pure preparato questo composto per bromurazione diretta dell'acetilcarbazol, ed anche in questo caso abbiamo osservato che la reazione completa e con poca resinificazione si aveva bromurando in soluzioni di cloroformio; mentre in soluzioni di solfuro di carbonio essa non era mai completa, e in quelle di acido acetico si completava solo a caldo con formazione di molta resina.

L'acetilbibromocarbazol così ottenuto, lavato prima con acqua alcalina e poi ripetutamente con alcool ed etere di petrolio bollenti, venne decolorato riscaldandone a lungo la soluzione in benzol con carbone animale e poscia ricristallizzato varie volte dall'acido acetico e dal benzol. Si ebbero così dei piccoli aghi raggruppati bianchi di splendore sericeo fus. a 189-190^0 (t. c.).

L'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3244 di sostanza diedero gr. 0,3213 di BrAg.

E per cento parti:

	trovato	calcolato
Br=	43,45	43,56

L'acetilbibromocarbazol, trattato a caldo con parti 10-12 di acido nitrico a 1^0,46 per mezz'ora circa, ha fornito, insieme ad un po' di bromo libero dei polinitroderivati, fra cui il bromodinitrocarbazol, fus. a 255^0 già ottenuto dal benzoilbibromocarbazol nelle identiche condizioni. — Anche in questo caso adunque abbiamo ottenuto prodotti che erano negativi pel nostro scopo.

Benzoiltribromocarbazol.

Nella preparazione del benzoilbibromocarbazol, introducendo rapidamente il bromo in una soluzione fredda di benzoilcarbazol nel

solfuro di carbonio e riscaldando solo dopo alcuni minuti, abbiamo osservato che insieme ad una grande quantità di bibromoderivato si formava una piccola quantità di una sostanza molto solubile nel benzol e discretamente nell'etere di petrolio pesante.

Questa sostanza, che rimane nelle soluzioni da cui si è separato il bibromobenzoilcarbazol, cristallizzata varie volte dal benzol, o meglio da un miscuglio di parti uguali di benzol ed etere di petrolio bollente a 75-80^0, si separa in laminette lunghe, trasparenti, gialle o in piccolissimi aghi gialli, secondo che le soluzioni sono diluite o concentrate. Essa non si decolora affatto anche quando se ne faccia bollire a lungo la soluzione in benzol con carbone animale. Fonde a 228-230^0 (t. c.).

Noi abbiamo ottenuta la stessa sostanza in quantità molto considerevole, pur impiegando la quantità di bromo necessaria per la preparazione del benzoilbibromocarbazol, aggiungendo rapidamente il bromo alla soluzione fredda del benzoilcarbazol in solfuro di carbonio e lasciando il tutto a sè per un giorno. — Ricuperato il solvente e lavato il prodotto prima con acqua alcalina e poi varie volte con alcool bollente, rimase indisciolto il benzoiltribromocarbazol che venne depurato cristallizzandolo varie volte da un miscuglio di benzol ed etere di petrolio. — Dalle soluzioni alcooliche concentrate si separò, com'era naturale, molto benzoilcarbazol inalterato; anzi in questo caso abbiamo osservato che di benzoilbibromocarbazol non se ne formano che traccio.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

I. gr. 0,2302 di sostanza diedero gr. 0,2542 di BrAg.

II. gr. 0,2535 di sostanza diedero gr. 0,2810 di BrAg.

E cioè su cento parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Br=	46,99	47,20	47,24

Il benzoiltribromocarbazol bollito alcune ore con potassa alcoolica al 10 $^0/_0$ non ha subìta alcuna modificazione, forse per la sua insolubilità dell'alcool anche alcalino; infatti, ricuperato l'alcool, il residuo, lavato con molta acqua cristallizzato varie volte da un miscuglio di benzol ed etere di petrolio, si presentava ancora in

laminette o in piccoli aghi fus. a 228-230°, i quali all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1779 di sostanza diedero gr. 0,1981 di BrAg.

Donde per cento parti si ha:

	trovato
Br=	47,38

Pentabromocarbazol.

Abbiamo visto che, bromurando il benzoilcarbazol in soluzione acetica, si può ottenere solo mono e bibromocomposti; che le soluzioni in solfuro di carbonio dànno solo bi- e tribromoderivati;— sperando di ottenere dalle soluzioni in cloroformio, che meglio si presta in queste reazioni, dei composti polibromurati, abbiamo aggiunto in diverse riprese alla soluzione diluita di benzoilcarbazol nel cloroformio un forte eccesso di bromo insieme ad un po' di jodio, e, dopo cessata la prima fase della reazione in cui si forma il bibromoderivato, abbiamo scaldato per 48 ore. — Ricuperato il cloroformio, e lavato il prodotto con acqua leggermente alcalina quindi varie volte con alcool e con etere bollenti, rimase una sostanza biancastra, poco solubile nell'acido acetico e discretamente nel benzol, dal quale, dopo molte cristallizzazioni si depone in fiocchi aghiformi bianchi di splendore sericeo fus. a 273-274° (t. c.).

All'analisi si ebbero le seguenti cifre:

I. gr. 0,2508 di sostanza diedero gr. 0,4167 di BrAg.

II. gr. 0,2174 di sostanza diedero gr. 0,3624 di BrAg.

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Br=	70,70	70,93	71,17

Il pentabromocarbazol riscaldato con un eccesso di anidride acetica in tubo chiuso a 240° per 8 ore non si è modificato; infatti il prodotto, lavato con acqua leggermente alcalinizzata con carbonato di soda e quindi cristallizzato varie volte dal benzol ha dato dei fiocchi aghiformi bianchi sericei fus. a 273-274° che all'analisi fornirono le seguenti cifre:

Gr. 0,4230 di sostanza diedero gr. 0,7965 di BrAg.

E per cento parti:

	trovato	calcolato pel $C_{12}H_4NBr_5$	calcolato pel $C_{14}H_6NOBr_5$
Br=	70,44	71,17	66,22

Eptabromocarbazol.

Abbiamo infine cercato di constatare il massimo di bromurazione possibile per l'azione diretta del bromo secco. — A tale scopo si scaldò in tubo chiuso a 100° e per un'ora il bibrocarbazol con un eccesso di bromo; dopo raffreddamento si aprì il tubo e si lavò il prodotto prima con acqua alcalina, per asportare l'acido bromidrico formatosi e il bromo rimasto inalterato, poscia con acido acetico e con benzol bollenti, per togliere tutte le porzioni solubili, e infine il residuo, affatto insolubile nei solventi ordinari, venne cristallizzato varie volte dall'anilina pura bollente, dalla quale la sostanza si depose in fiocchi aghiformi di colore bianco-sporco infusibili a 330°. Questi cristalli, liberati completamente dall' anilina per pressione fra carta bibula e poi per ripetute lavature con benzol diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,3104 di sostanza diedero gr. 0,5647 di BrAg.
II. gr. 0,3938 di sostanza diedero gr. 0,7217 di BrAg.
III. gr. 0,5785 di sostanza diedero cmc. 13 a 742,2 (press. corr.) e 26°.

E cioè su cento parti:

		trovato	calcolato
Br=	I.	77,41	—
	II.	77,99	77,78
N =	III.	2,51	1,94

L' errore nel risultato dell' azoto deve ascriversi sia a minime traccio di anilina, la quale difficilmente si può del tutto asportare coi solventi dalla massa fioccosa, sia a leggere impurità dovute alla natura della sostanza, che, per essere insolubile nei solventi ordinari ed infusibile, male si presta ad essere rigorosamente depurata.

Parma, Istitutò di Chimica, Luglio 1895.

Del nitroamidotimol e nitroamidocarvacrol;

nota di MARIANO SODERI.

(*Giunta il 16 agosto 1895*).

Il Prof. Mazzara ([1]) trattando a caldo per un'ora gr. 10 di b en zoildinitrocarvacrol con gr. 22 di stagno granulato (e cioè la quantità richiesta per la riduzione di tutti e due i gruppi NO_2) e gr. 70 di acido cloridrico concentrato, ottenne un miscuglio di amidobenzamidocarvacrol e di benzoilnitroamidocarvacrol, mentre riscaldato per molte ore otteneva il solo amidobenzamidoderivato.

Nella presente nota andrò man mano esponendo le ricerche da me fatte per studiare il comportamento del benzoildinitrotimol in condizioni analoghe e caratterizzare il nitroamidocarvacrol.

Azione dello stagno ed acido cloridrico sul dinitrotimolato di benzoile.

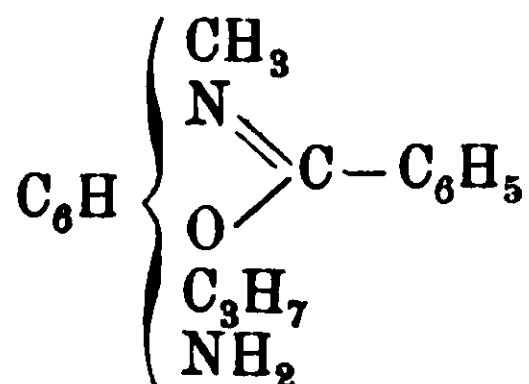
Gr. 10 di dinitrotimolato di benzoile vennero scaldati in un pallone, congiunto ad un apparecchio a ricadere, con gr. 22 di stagno granulato e gr. 70 di acido cloridrico fumante. Dopo un'ora circa, e cioè dopo che la massa dapprima pastosa si era disciolta completamente, ho cessato di scaldare. Col raffreddamento il liquido si rapprese in una poltiglia di aghi minutissimi, che raccolsi su filtro e lavai dapprima con acido cloridrico diluitissimo, poi con acqua distillata. Trattai quindi il sale doppio con leggero eccesso di acqua alcalinizzata con carbonato di sodio e la massa rimasta indisciolta, dopo averla raccolta su filtro, lavata ripetutamente con acqua e asciugata venne esaurita con alcool.

Siccome il rendimento in nitroamidoderivato era piccolo, ho cercato, modificando il metodo, di averne quantità maggiore. E così invece della quantità di stagno ed acido cloridrico precedentemente impiegata, ho adoperata soltanto la metà, cioè per gr. 10 di dinitrotimolato di benzoile, gr. 11 di stagno e gr. 35-40 di acido cloridrico senza congiungere il pallone ad un apparecchio a rica-

([1]) Gazz. chim. ital. 1890 vol. XX, pag. 187.

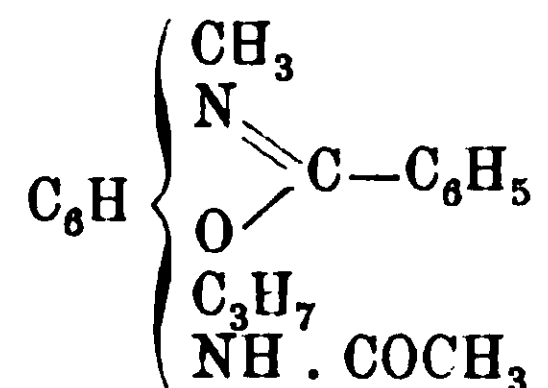
dere. La reazione avvenne egualmente, anzi in minor tempo (circa 30'). La massa poltigliosa così ottenuta, previamente raccolta su filtro e lavata con acqua, venne scaldata in una capsula con acqua alcalinizzata con carbonato di sodio. Ho di nuovo raccolta su filtro la massa, e, dopo averla lavata con acqua distillata finchè nel filtrato non ebbi più reazione alcalina, l'ho lavata ripetutamente prima con etere di petrolio e poi con alcool. Dalle soluzioni, decolorate con carbone animale e concentrate fino a cristallizzazione, ho ottenuto un miscuglio di due sostanze, di cui l'una in bellissimi aghi sottili, lunghi, morbidi, lucenti, di colore giallo-oro, e l'altra in prismi gialli pure lucenti, di esse però la prima è poco solubile nell'etere di petrolio e molto nell'alcool, fonde a 145-150^0; la seconda è molto solubile nell'etere di petrolio e fonde a 95-105^0; cosicchè si possono facilmente separare per ripetute cristallizzazioni da questi solventi.

I. *Amidobenzamidotimol*

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N \searrow \\ \quad\; C - C_6H_5 \\ O \nearrow \\ C_3H_7 \\ NH_2 \end{array} \right.$$

La sostanza separatasi dall'etere di petrolio in prismi gialli, depurata per varie cristallizzazioni fonde a 107-108^0 e venne riconosciuta come amidobenzamidotimol, già descritto dal Prof. Mazzara ([1]). Infatti per l'azione dell'anidride acetica (v. p. a.) dà un acetilderivato, che ha il punto di fusione identico a quello del composto che ho ottenuto per l'azione dell'anidride acetica sull'amidobenzamidotimol e che all'analisi ha dato cifre corrispondenti ad un monoacetilcomposto. A conferma di tal fatto ho preparato anche il benzoilcomposto, trattando con cloruro di benzoile una soluzione della sostanza in etere di petrolio; da questa soluzione si sono deposti degli aghi bianchi fioccosi che, cristallizzati varie volte dall'alcool, fondono a 174-175^0, come il benzoilamidobenzamidotimol dal Prof. Mazzara ([2]).

([1]) Gazz. chim. ital., vol. XX, pag. 142.
([2]) Gazz. chim. ital., vol. XX, pag. 144.

Acetilamidobenzamidotimol

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N \\ \quad \gtrdot C-C_6H_5 \\ O \\ C_3H_7 \\ NH \,.\, COCH_3 \end{array} \right.$$

L'ho ottenuto trattando il prodotto fus. a 107-108^0, da me ottenuto, con un leggero eccesso di anidride acetica. La reazione avviene a freddo e con sviluppo considerevole di calore. Diluendo dopo qualche ora con acqua alcalinizzata con carbonato di sodio, si è separata una massa biancastra, voluminosa, che raccolta su filtro, lavata ed asciugata, ho cristallizzato varie volte dall'alcool diluito. La sostanza si depone in fiocchi aghiformi, bianchi, splendenti, fus. a 207-208^0. Essa è pure solubile in acido acetico diluito, ed in un miscuglio di parti uguali di benzol e di etere di petrolio; solubilissima in benzol.

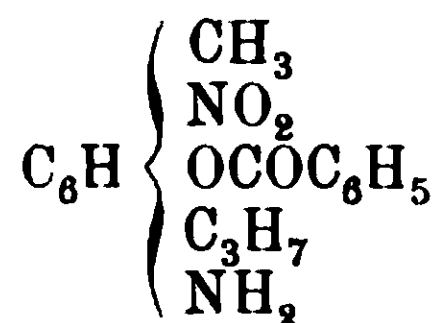
All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2201 di sostanza diedero cmc. 17,5 di azoto alla pressione di 766,1 mm. e alla temperatura di 19^0,5.

E cioè su cento parti:

	trovato	calcolato
N=	9,46	9,09

II. *Nitroamidotimolato di benzoile*

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \\ OCOC_6H_5 \\ C_3H_7 \\ NH_2 \end{array} \right.$$

La sostanza che si separa in aghi gialli, fusibili a 145-150^0, depurata per successive cristallizzazioni dall'alcool, fonde a 158-160^0.

Essa è solubile anche nel benzol e nel toluene.

All'analisi ebbi i seguenti risultati:

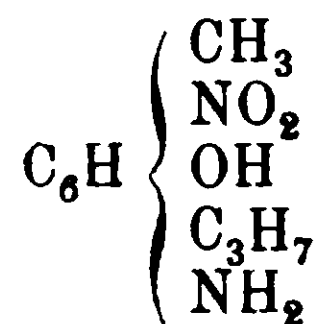
Gr. 0,2626 di sostanza diedero cmc. 19,6 di azoto alla pressione di 754,6 mm. e alla temperatura di 13^{0}95.

E cioè su cento parti :

	calcolato	trovato
N=	8,92	9,11

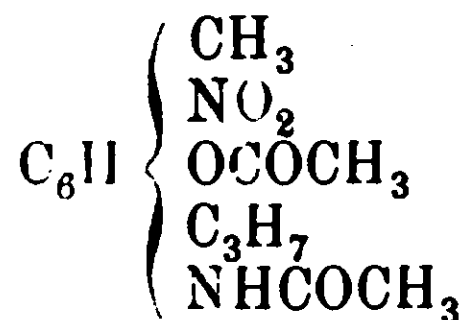
Il nitroamidotimolato di benzoile però si forma solo in piccola quantità; giacchè anche quando si adopera la quantità puramente necessaria di stagno ed acido cloridrico, si forma in grande prevalenza amidobenzamidotimol.

Nitroamidotimol

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ OH \\ C_3H_7 \\ NH_2 \end{cases}$$

Sciolsi in alcool una piccola quantità di nitroamidotimolato di benzoile e vi aggiunsi della potassa alcoolica. La reazione avvenne a freddo ed in breve tempo.

Scacciato completamente l'alcool dalla soluzione acquosa precipitai con anidride carbonica il nitroamidotimol così ottenuto. Lo raccolsi su filtro. Cristallizza poco bene dall' etere di petrolio; è solubilissimo nell'alcool, da cui si depone molto lentamente in aghi lunghissimi, rosso-bruni con riflessi violetti.

Acetamidonitrotimolato di acetile

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ OCOCH_3 \\ C_3H_7 \\ NHCOCH_3 \end{cases}$$

Per aggiunta di anidride acetica al nitroamidotimol sottilmente polverizzato, ebbi a freddo una reazione vivissima e con sviluppo di calore. Si formò una poltiglia rossiccia, che, lavata con una soluzione diluita di carbonato di sodio e quindi raccolta su filtro e asciugata, venne depurata cristallizzandola varie volte dall' alcool diluito, dall'etere di petrolio e dal benzol. I cristalli depostisi dal benzol sono piccoli prismi gialli e fus. a 157-159°.

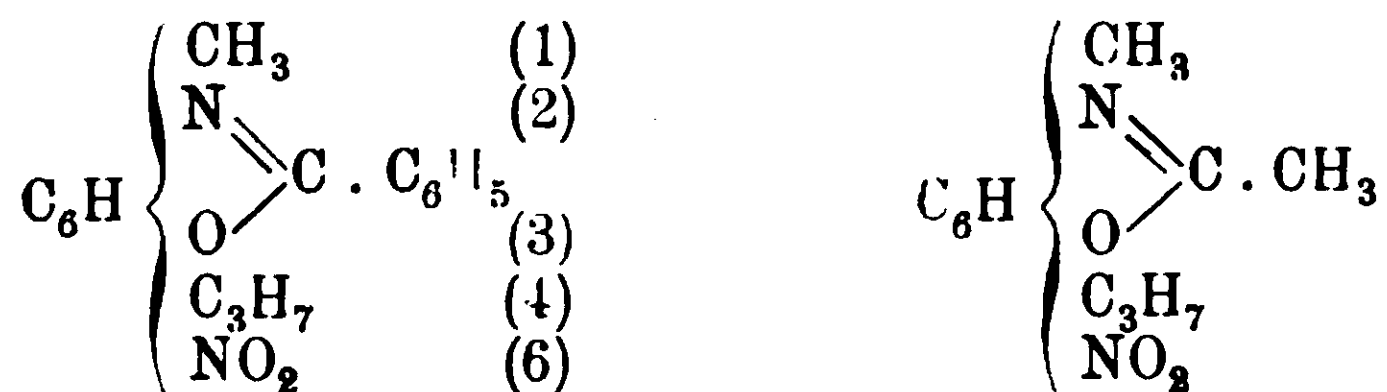
All'analisi ebbi i seguenti risultati :

Gr. 0,2109 di sostanza diedero cmc. 18 di azoto alla pressione di 756,7 mm. e alla temperatura di $18^0,5$.

E cioè su cento parti :

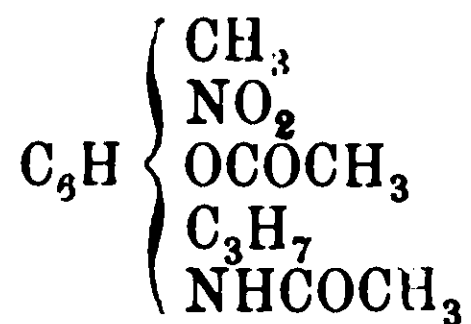
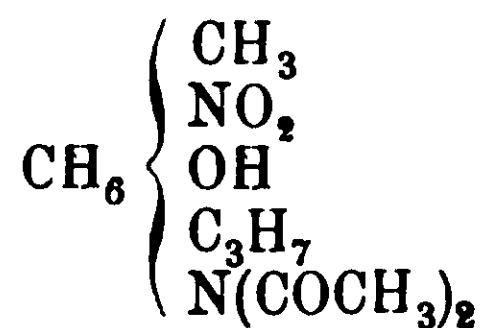
	calcolato (per un diacetildeiivato)	trovato
N=	9,52	9,89

Riducendo adunque l'etere benzoilico del dinitrotimol con stagno ed acido cloridrico, nelle proporzioni volute per la riduzione di un solo NO_2, si forma il p-amido-o-nitroderivato. Infatti tanto il prodotto della riduzione, quanto il derivato diacetilico danno all'analisi cifre che portano, rispettivamente, ad un etere benzoilico od acetilico del timol; mentre, se la riduzione fosse avvenuta per l'NO_2 del posto orto, si sarebbero formati i corrispondenti derivati benzenilico od etenilico

$$C_6H \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N\searrow & (2) \\ \quad \rangle C\,.\,C_6H_5 & \\ O\nearrow & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (6) \end{cases} \qquad C_6H \begin{cases} CH_3 \\ N\searrow \\ \quad \rangle C\,.\,CH_3 \\ O\nearrow \\ C_3H_7 \\ NO_2 \end{cases}$$

Al diacetilderivato del timol ho poi dato la formula

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ OCOCH_3 \\ C_3H_7 \\ NHCOCH_3 \end{cases}$$

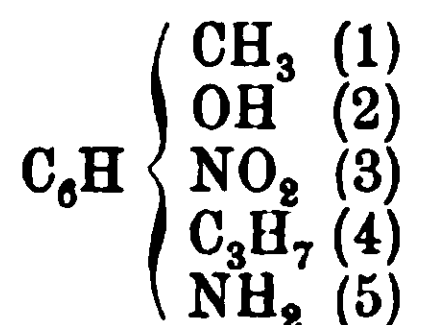
e non quella

$$CH_6 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ OH \\ C_3H_7 \\ N(COCH_3)_2 \end{cases}$$

sia perchè l'anidride acetica, a freddo e per gli acetamido conosciuti, non dà cogli amidoderivati che dei monoacetamidocomposti,

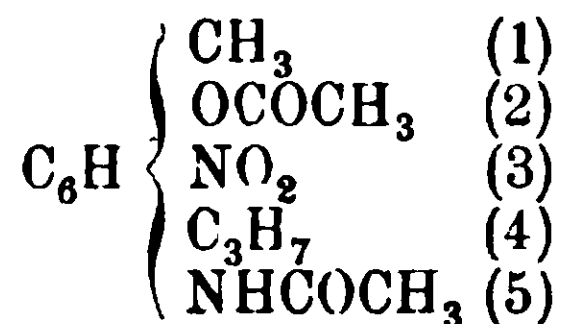
sia perchè il diacetilnitroamidotimol da me ottenuto, non è solubile nelle soluzioni diluite degli alcali; giacchè se l'ossidrile fosse libero, la funzione di fenol, solamente diminuita dal gruppo NH_2, sarebbe cresciuta per l'entrata dei radicali acidi.

Ad ogni modo per confermare come anche a freddo possa essere entrato un gruppo acetilico nell' ossidrile, ho trattato a freddo il dinitrotimol s. p. con anidride acetica, ed il prodotto, lavato dopo alcune ore con acqua alcalinizzata con carbonato sodico, raccolto su filtro ed asciugato, lo cristallizzai dall'etere di petrolio. Ottenni così una sostanza fus. a 85° e che è appunto il dinitrotimolato di acetile del Prof. Mazzara [1].

Nitroamidocarvacrol

$$C_6H \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ OH & (2) \\ NO_2 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NH_2 & (5) \end{array} \right.$$

Aggiungendo ad una soluzione alcoolica del nitroamidocarvacrolato di benzoile del Prof. Mazzara [2] della potassa alcoolica, avvenne una reazione a freddo ed in tempo breve. Scacciato l'alcool e precipitata la soluzione acquosa con anidride carbonica, ottenni il nitroamidocarvacrol, che cristallizzato varie volte dall' alcool si presenta in bei cristalli, di un giallo carico, fus. a 134-135°.

Acetamidonitrocarvacrolato di acetile

$$C_6H \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ OCOCH_3 & (2) \\ NO_2 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NHCOCH_3 & (5) \end{array} \right.$$

Ad una certa quantità di nitroamidocarvacrol aggiunsi un leggero eccesso di anidride acetica. Osservai da principio quasi una completa dissoluzione della sostanza, ma poi istantaneamente essa

[1] Gazz. chim. ital. vol. XX, p. 145.
[2] Gazz. chim. ital. vol. XX, p. 186.

si rapprese in una massa cristallina. La reazione avvenne a freddo. Il prodotto neutralizzato con acqua alcalina per carbonato di sodio, raccolto su filtro, lavato e asciugato, venne sciolto prima nel petrolio, poi nel benzol, da cui l'ottenni in fiocchi bianchi, aghiformi, di struttura raggiata, fus. a 222-225°.

All'analisi ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0,2132 di sostanza diedero cmc. 17 di azoto alla pressione di 764,3 mm. e alla temperatura di 18°,5.

E cioè su cento parti:

	calcolato (per un diacetildevivato)	trovato
N=	9,52	9,56

Anche questa sostanza non è solubile nella soluzione diluita di potassa, ed ho perciò ad essa attribuita la formula suesposta, per analogia con quella data al corrispondente derivato del timol.

Parma. Istituto di Chimica della R. Università. Luglio 1895.

La ricerca dei cromati e degli arseniti nell'analisi qualitativa;

nota di U. ANTONY.

(Giunta l'11 settembre 1895).

Sotto questo stesso titolo il dottor Tarugi ha pubblicato una critica ([1]) ai metodi indicati nei diversi trattati di chimica analitica, per la ricerca di arseniti in presenza di cromati, concludendo che con essi metodi non è possibile effettuare tale ricerca. Nella critica comprende anche, e specialmente, i Precetti di analisi da me pubblicati unitamente al Prof. Tassinari ([2]).

Farò notare, semplicemente, che nei detti Precetti non è dato

([1]) Gazz. chim. XXV, II, fasc. 3°, pag. 248 e seg.

([2]) P. Tassinari e U. Antony, " Precetti di analisi chimica qualitativa ". Torino. Clausen 1893.

nessun metodo per la ricerca di arseniti in presenza di cromati, ma sibbene per arseniati e cromati e ciò dipendentemente dal fatto, in essi Precetti esplicitamente dichiarato, che: " *nel trattamento indicato gli arseniti per lo più restano convertiti in arseniati* [1]. E, inoltre, negli stessi Precetti [2] è detto: *Con una sostanza molto complicata è difficile indicare un metodo generale che non comprenda reazioni capaci di alterare lo stato di molti generi salini.*

Farò rilevare, infine, che è un fatto ormai noto, e dichiarato in tutti i trattati di analisi, i Precetti non esclusi, che nel preparare le mescolanze che si danno ai giovani allievi per analisi di esercizio, si deve por mente a non mischiare sostanze che possono esercitare azioni reciproche, come è appunto il caso di arseniti e cromati, i quali reagiscono non solo quando sieno trattati coi reattivi generali, ma anche in soluzione acquosa a freddo, e più semplicemente ancora quando, ridotti in polvere fine, sieno intimamente mescolati.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Argo o argon?

nota di R. NASINI.

(*Giunta l' 11 agosto 1895*).

Il prof. Peratoner e il dottor Oddo nel loro interessante lavoro *Sulla decomposizione di alcuni triazoturi* [3] dicono che essi non sono della mia opinione circa al nome italiano del nuovo elemento e che conviene per ragioni etimologiche chiamarlo argon e non argo, altrimenti si potrebbe credere che il nome avesse un' origine mitologica, mentre invece con esso gli scopritori non vollero esprimere che la sua inattività. Io fui il primo, credo, a dare il nome italiano al nuovo corpo in un giornale scientifico, e, debbo

(1) Ivi, pag. 284.
(2) Ivi, ivi.
(3) Gazz. chim. XXV, II, pag. 13.

dire la verità, prima di darglielo mi consultai con i più famosi grecisti e filologi che vanti l'Italia. Noi non abbiamo nomi di cose che terminino in *on*: tutte le volte che abbiamo dovuto esprimere nella nostra lingua il neutro greco abbiamo sempre data la desinenza in *o*: così abbiamo detto flogisto e non flogiston ecc. ecc.

Non capisco perchè avendo sin qui fatto sempre in questo modo proprio ora si voglia cambiare: abbiamo già battezzato circa settanta elementi e proprio adesso dobbiamo cambiare forma di battesimo! Non vi è dubbio che dal lato etimologico non c'è nessuna ragione in favore del nome argon. Al più si potrebbe discutere la questione non etimologica, ma di opportunità che portano avanti il prof. Peratoner e il dottor Oddo. Ma non mi sembra che nemmeno da questo punto di vista ci sieno buone ragioni per preferire il nome di argon. È da credersi che nessuno si orienterà meglio sul nome dell'elemento quando lo sentirà chiamare argon invece che argo e ognuno anderà a cercare, come si fa per gli altri elementi, l'origine del nome nei libri. D'altra parte, sempre a proposito del nome argo, noi non abbiamo che un solo nome per significare la nave 'Αργώ, la città o le città Ἄργος, e il famoso Ἄργος custode della vacca: di più anche in greco l'aggettivo ἀργός ha almeno tre significati differenti. Che possiamo farci? noi non abbiamo mai avuta la consuetudine come gli inglesi e i tedeschi di conservare tali e quali colla loro desinenza le parole greche e latine e non mi sembra che proprio adesso sia il caso di cominciare a far diversamente: so bene che ciò si fa per certi nomi introdotti di recente nella fisica (ergon ad esempio) e nella medicina; ma nella chimica ormai, come ho già osservato, a tutti gli elementi è stata data una desinenza italiana e mi pare che non si debba fare un torto al nuovo elemento solo perchè è inattivo e di natura differente dagli altri. Concludendo io mantengo il nome di argo e posso assicurare il prof. Peratoner e il dottor Oddo che mantenendolo mi trovo in eccellente compagnia di chimici e di filologi.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1895.

Sulla velocità di reazione tra l' joduro di etile e il nitrato di argento in soluzione nell' alcool etilico e metilico;

nota di V. CHIMINELLO [1].

(*Giunta l'11 agosto 1895*).

In questa nota espongo i risultati delle esperienze che ho istituite sulla velocità di reazione tra l'joduro di etile e il nitrato di argento.

È noto che il comportamento col nitrato di argento dei composti alogenati alchilici è diverso da quello dei composti alogenati inorganici aventi carattere salino. Mentre infatti questi ultimi reagiscono istantaneamente per doppio scambio al momento di contatto col nitrato di argento, i primi richiedono un tempo più o meno lungo e spesse volte un grande innalzamento di temperatura perchè la reazione si completi.

La ragione di questa diversità di comportamento, secondo Arrhenius ed Ostwald, si deve ricercare in questo che i composti alogenati inorganici appartengono alla classe degli elettroliti, i quali in soluzione si trovano più o meno dissociati nei loro joni, mentre invece i composti alogenati alchilici appartengono alla classe dei non elettroliti.

Malgrado questa differenza si può dire che i composti alogenati alchilici si prestano a delle vere doppie decomposizioni. E tra essi si distinguono per questa proprietà gli joduri, poichè mentre ad esempio il cloruro di etile in soluzione alcoolica di nitrato di argento, per riscaldamento fino quasi all'ebollizione, non lascia precipitare cloruro di argento, e il bromuro di etile ugualmente con soluzione alcoolica di nitrato di argento dà precipitato di bromuro di argento solo per riscaldamento, l'joduro di etile lascia precipitare joduro di argento già a freddo.

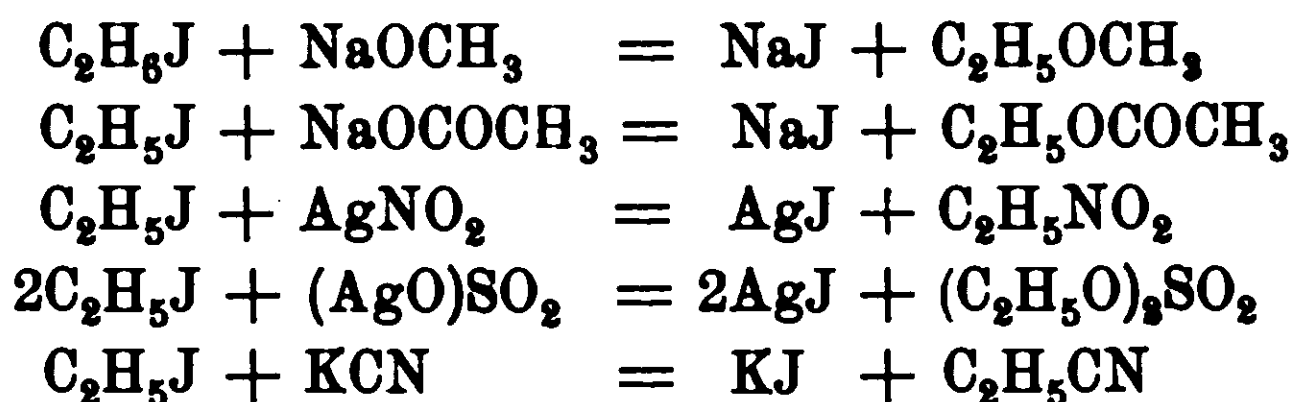
Qui giova osservare che la capacità di reazione degli joduri alchilici di analoga struttura, diminuisce col crescere del peso molecolare. L'joduro di metile, a confronto di tutti i suoi omologhi, pos-

[1] Estratto dalla tesi per la laurea in chimica e farmacia.

siede una capacità di reazione considerevolmente più grande. In alcune reazioni esso agisce circa dieci volte più velocemente che l'joduro di etile, come risulta da molte esperienze e principalmente da quelle eseguite in questo Istituto da G. Carrara ([1]).

Però nel caso particolare che reagisca col nitrato di argento l'joduro di metile ha una capacità di reazione inferiore a quello dell'joduro di etile del che io mi sono assicurato con esperienze preliminari.

Fra i vari joduri alchilici l'joduro di etile è quello che più si presta a queste doppie decomposizioni. Tolgo dal trattato del Meyer e del Jacobsen i seguenti esempi:

$$\begin{aligned} C_2H_6J + NaOCH_3 &= NaJ + C_2H_5OCH_3 \\ C_2H_5J + NaOCOCH_3 &= NaJ + C_2H_5OCOCH_3 \\ C_2H_5J + AgNO_2 &= AgJ + C_2H_5NO_2 \\ 2C_2H_5J + (AgO)SO_2 &= 2AgJ + (C_2H_5O)_2SO_2 \\ C_2H_5J + KCN &= KJ + C_2H_5CN \end{aligned}$$

La reazione che io mi son proposto di studiare sembra debba avvenire nel medesimo senso che le suesposte.

Essa sarebbe espressa dall'equazione:

$$C_2H_6J + AgNO_3 = JAg + C_2H_5NO_3.$$

Ma se si tenta di isolare per distillazione il nitrato di etile, non ci si riesce, separandosi invece del nitrito di etile, dell'aldeide ed altri prodotti non ben definiti ([2]). Il Bertrand spiega il fenomeno ammettendo che durante la distillazione il nitrato di etile reagisca coll'alcool presente come solvente generando aldeide e nitrito di etile:

$$C_2H_5NO_3 + C_2H_5OH = C_2H_5NO_2 + C_2H_4O + H_2O.$$

Benchè questa spiegazione sembri essere molto verosimile, resta nondimeno il dubbio se la reazione che genera il nitrito dal nitrato di etile e dall'alcool avvenga per l'innalzamento della temperatura

([1]) G. Carrara, " Sui coefficienti di affinità dei solfuri alchilici per gli joduri alchilici ". Gazz. chim. ital. T. XXIV, p. II, pag. 68.

([2]) Bertrand, Bull. XXXIII, pag. 566.

necessario per la distillazione (il nitrato di etile bolle a 85°-86°), oppure se avvenga già a freddo contemporaneamente all'altra reazione per la quale si forma l'joduro di argento. Io ho voluto assicurarmene, ricercando l'aldeide nel liquido, dopo la completa precipitazione a freddo dell'joduro di argento.

Come reagente di riconoscimento io ho adoperato la soluzione alcalina di nitrato di argento. Non ho potuto osservare alcuna riduzione del nitrato di argento.

Nelle medesime condizioni invece un po' di aldeide mi dava la riduzione.

Però ho osservato che, a reazione completa, il liquido presentava reazione acida, specialmente dopo filtrazione. Probabilmente l'acidità è dovuta ad acido acetico formatosi per ossidazione dell' aldeide.

L'ossidazione dell'aldeide poi può avvenire sì per parte del nitrato di etile e sì ancora parzialmente per parte dell' ossigeno atmosferico.

È dunque probabile che nella nostra reazione si formi solo a basse temperature e in condizioni speciali del nitrato di etile e che a temperature un po' un più alte e in presenza d'aria ecc. avvenga l'ossidazione dell'alcool e poi dell'aldeide.

Io ho pensato che lo studio della velocità di reazione avrebbe potuto fornire qualche dato anche sull'andamento della reazione. Inoltre ho voluto vedere quale influenza esercitasse sull'andamento della reazione la diversità del solvente.

Premetto alcune parole snl metodo da me seguito nella determinazione della velocità della nostra reazione.

Esso consiste nel versare, nel momento che si desidera, il miscuglio formato dai due liquidi reagenti in una certa quantità di acqua (100 cc.), con ohe si interrompe la reazione. Di ciò io mi sono assicurato titolando successivamente il nitrato di argento non trasformato in tre saggi identici, lasciati a reagire nelle medesime condizioni per tempi uguali e poi versati nell'acqua e quivi lasciati per tempi diversi.

In uno di questi saggi ho titolato il nitrato di argento col processo Volhard subito dopo fatto il versamento del miscuglio nell'acqua; nel secondo ho fatto la titolazione 5 minuti dopo fatto il versamento; nel terzo due ore dopo. Pei primi due saggi ebbi ri-

sultati identici, non trovai cioè differenza alcuna nella quantità di soluzione di KSCN necessaria per la precipitazione del $AgNO_3$ presente. Pel terzo saggio la differenza era di soli due decimi di cc., la soluzione di KSCN essendo decinormale e nella quantità di 2,3 cc.

Ecco ora il modo come io operavo: prendevo un certo numero di provette munite di tappo e in ciascuna di esse versava 3 cc. di soluzione esattamente decinormale di joduro di etile in alcole assoluto (etilico per le prove in soluzione etilica, metilico per quelle in soluzione metilica).

Le mettevo quindi a prendere la temperatura voluta in un bagno avente tal temperatura (nel ghiaccio per le prove a 0^0, in un bagno d'acqua della temperatura 10^0 e 15^0 per le prove a 10^0 e 15^0).

Quando le provette e il loro contenuto avean preso la temperatura del bagno in cui erano, io versava, a determinati momenti, in ognuna di esse tre cc. di soluzione esattamente decinormale di nitrato di argento, fatta nel medesimo solvente che l' joduro di etile; agitavo rapidamente e le mettevo di nuovo nel ghiaccio o nel bagno a 10^0 e a 15^0 e ivi le lasciavo determinati spazii di tempo. Man mano che giungevano i momenti che io voleva, versavo in 200 cc. circa d' acqua il contenuto della provetta di cui era la volta, risciacquavo quest'ultima con acqua distillata e titolavo rapidamente nel liquido il nitrato di argento rimasto inalterato con soluzione $\frac{N}{100}$ di KSCN. Come indicatore adoperavo il solfato ferrico (Processo Volhard).

Ecco ora i risultati delle mie esperienze.

Per la soluzione etilica.

Temperatura = 0°.

t Tempo in minuti	x quantità trasformata in cc. (¹)	A—X quantità non trasformata in cc.; A=3 cc. (²)	$\frac{x}{A-x}$	AK
5	0,22	2,78	0,0791	0,0158
8	0,33	2,67	0,1235	0,0154
10	0,40	2,6	0,154	0,0154
12	0,48	2,52	0,1905	0,0158
15	0,58	2,42	0,2396	0,0159
20	0,7	2,3	0,3043	0,0158
30	0,95	2,05	0,4634	0,0154
40	1,16	1,84	0,6304	0,0157
50	1,3	1,7	0,7647	0,0153
60	1,46	1,54	0,9480	0,0158
70	1,52	1,48	1,027	0,0147
80	1,64	1,36	1,206	0,0150
90	1,7	1,3	1,307	0,0145
100	1,78	1,22	1,46	0,0146
110	1,84	1,16	1,586	0,0144
120	1,9	1,1	1,7272	0,0143
140	2,02	0,98	2,061	0,0147
160	2,1	0,9	2,333	0,0146
180	2,17	0,84	2,571	0,0148

(¹) La quantità trasformata è rappresentata dalla differenza di 3 cc. e il nomero di cc. di soluzione di KSCN, calcolata come $\frac{N}{10}$, necessario per precipitare il nitrato d'argento non trasformato.

(²) La quantità non trasformata è data direttamente dal numero cc. di soluzione di KSCN, calcolata come $\frac{N}{10}$, necessarie per precipitare il nitrato di argento non trasformato.

Temperatura = 10°.

t	x	A—X	$\frac{x}{A-x}$	AK
2	0,84	2,66	0,1278	0,0639
4	0,52	2,48	0,2096	0,0524
6	0,62	2,38	0,2605	0,0434
8	0,77	2,23	0,3454	0,0431
10	0,9	2,1	0,428	0,0428
15	1,16	1,84	0,6304	0,0420
20	1,36	1,64	0,8292	0,0414
25	1,51	1,49	1,0134	0,0405
30	1,6	1,4	1,1428	0,381
40	1,76	1,24	1,419	0,0355
50	1,82	1,18	1,5423	0,0308
60	1,9	1,1	1,7272	0,0288
70	1,96	1,04	1,8846	0,0269
80	2,02	0,98	2,0612	0,0257
90	2,08	0,92	2,2608	0,0251
Temperatura = 15°.				
8	0,96	2,04	0,4705	0,0588
10	1,1	1,9	0,5790	0,0579
15	1,38	1,62	0,851	0,0467
20	1,56	1,44	1,0833	0,0541
30	1,78	1,22	1,459	0,0486
40	1,94	1,06	1,8301	0,0457
50	9,04	0,96	2,125	0,0425
60	2,12	0,88	2,409	0,0401

Per la soluzione metilica.

Temperatura = 0°.

t	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AK
2	0,35	2,65	0,1320	0,0660
4	0,58	2,42	0,2396	0,0599
6	0,75	2,25	0,3333	0,0555
8	0,84	2,16	0,3888	0,0486
10	0,86	2,14	0,4020	0,0402
15	1,12	1,88	0,5987	0,0396
20	1,32	1,68	0,7857	0,0393
25	1,48	1,52	0,9736	0,0389
30	1,58	1,42	1,1126	0,0371
40	1,72	1,28	1,3437	0,0336
50	1,82	1,18	1,5425	0,0308
60	1,9	1,1	1,7272	0,0288
70	1,98	1,02	1,9411	0,0277
80	2,04	0,96	2,125	0,0265
90	2,10	0,90	2,383	0,0259
100	2,14	0,86	2,48	0,0248

Dall' esame delle prime tre tabelle, nelle quali son riportati i risultati delle esperienze istituite sulla soluzione etilica, si vede come per la temperatura di 0° il valore AK è costante. Le differenze che si osservano tra una cifra e l'altra sono abbastanza piccole. Invece per la temperatura a 10° e a 15° si osserva una diminuzione progressiva del valore AK. La ragione di questo fatto si deve ricercare probabilmente in questo che alla temperatura di 0° la reazione avviene nel modo più semplice cioè secondo l'equazione già posta in principio:

$$JC_2H_5 + AgNO_3 = JAg + C_2H_5NO_3.$$

Invece per temperature più elevate la reazione è più complessa; probabilmente, per effetto appunto della maggior temperatura, delle reazioni secondarie sopravvengono a turbare l'andamento della reazione principale. Per queste reazioni secondarie si formeranno probabilmente l'aldeide, che si ossida subito in acido acetico, e gli altri prodotti non ben definiti, di cui parla Bertrand (v. in principio di questa Nota).

Quanto poi alla tabella che rappresenta i risultati delle esperienze istituite sulla soluzione metilica, è da osservare anzitutto che l'andamento della reazione, benchè la temperatura sia a 0°, non è regolare come per la soluzione etilica a 0°. Il coefficiente di velocità infatti va progressivamente diminuendo. Inoltre il medesimo coefficiente è molto più elevato a confronto di quello della soluzione etilica a 0°. L'aumento del coefficiente di reazione si deve attribuire all'azione acceleratrice dell'alcool metilico che in generale, come risulta da esperienze di G. Carrara ed altri, produce sempre simile effetto. Quanto poi alla ragione della progressiva diminuzione del coefficiente di velocità, è da ricercarsi probabilmente in una tendenza dell'alcole metilico e dell'joduro di etile a reagire nel senso espresso da questa equazione:

$$C_2H_5J + CH_3OH = CH_3J + C_2H_5OH.$$

Che sia probabile esserci questa tendenza può servire a provarlo la facilità con cui i composti alogenati alchilici, passano in alcooli per sostituzione dell'alogeno con OH.

Questa trasposizione avviene facilmente in modo particolare cogli joduri terziari (Meyer-Jacobson. Lehrbuch der organische Chemie), ed è caratteristica la seguente reazione:

$$(CH_3)J + CH_3OH = (CH_3)_3C(OH) + CH_3J$$ [1].

Si capisce quindi che, se ci è nella nostra reazione una qualche tendenza a prodursi joduro di metile, l'andamento della reazione debba essere turbato. Per studiare ancor meglio la questione sarà senza dubbio opportuno di misurare la velocità di reazione tra l'joduro di metile e il nitrato di argento in vari solventi.

[1] Bauer, Ann. **220**, 158.

Prima di chiudere questa nota adempio al grato dovere di ringraziare il dottor G. Carrara per i consigli e per l'ajuto di cui mi fu largo durante le mie ricerche.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1895.

Potere rotatorio della α-mononitrocanfora in vari solventi;

nota di **MOSÈ PESCETTA** (1).

(*Giunta l'11 agosto 1895*).

La nitrocanfora, preparata per la prima volta dal Cazeneuve (2), è una delle sostanze più interessanti dal punto di vista dei cambiamenti che presenta il suo potere rotatorio col variare della natura dei solventi e anche della concentrazione per uno stesso solvente. Anzi il van't Hoff afferma che nessuna combinazione forse mostra così forti differenze (3). Il Cazeneuve trovò i seguenti numeri :

Soluzione	benzolica	al	0,676	%	$[\alpha]j$	=—140
„	„	al	1,30	„	„	=—134
„	„	al	5,206	„	„	=—102
„	„	al	19,978	„	„	=— 90
„	alcoolica	al	3,33	„	„	=— 75

Uno studio più esteso di questa sostanza mi è sembrato interessante specialmente mettendolo in correlazione con esperienze crioscopiche ed ebullioscopiche allo scopo di stabilire se le forti variazioni dipendano dalla formazione di aggregati molecolari.

Preparai l' α-nitrocanfora col processo indicato dal Cazeneuve, cioè trasformando prima la canfora in clorocanfora, questa in elonitrocanfora da cui per riduzione ebbi la nitrocanfora o meglio

(1) Estratto dalla tesi per la laurea in chimica e farmacia.
(2) Boll. XLVII, pag. 920. Anno .
(3) " Die Lagernng der Atome in Raame „ 2a Auflage-Braunschweig 1894.

il miscuglio delle nitrocanfore, dal quale con lavaggi con alcool a 60° a freddo asportai l'isomero β e ottenni, come residuo l'isomero α, che feci cristallizzare ripetutamente dall'alcool a 80°. La sostanza che è ben cristallizzata in prismi incolori fonde tra 99° e 100° in un liquido incoloro.

Una determinazione di carbonio, di idrogeno e di azoto mi dètte i seguenti resultati :

Da gr. 0,2255 di sostanza ebbi gr. 0,512 di anidride carbonica e gr. 0,1575 di aequa.

Da gr. 0,3500 di sostanza ebbi cc. 25,2 di azoto alla temperatura di 22° e alla pressione di 765 mm. (t = 21°,5).

Quindi :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NO_3$
C	61,48	60,91
H	7,76	7,61
N	8,18	8,12

Non credo di poter garentire in modo assoluto che il prodotto da me esaminato non contenesse una piccola quantità dell' altro isomero, ma, per lo scopo che io mi proponevo, ciò non presentava un grande inconveniente.

Eseguii le determinazioni ottiche con un polarimetro Landolt-Lippich e feci le osservazioni rispetto a cinque lunghezze d'onda differenti seguendo il metodo dei filtraraggi proposto dal Prof. Landolt. I pesi specifici si riferiscono a pesate ridotte al vuoto e sono calcolati rispetto all'acqua a 4°. Il potere rotatorio specifico è calcolato colla formula $[\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 10^4}{Lpd}$, dove α è l'angolo di rotazione osservato, L là lunghezza del tubo polarimetrico in millimetri, p il percentuale della soluzione, d^4t il suo peso specifico: $pd = c$, ossia alla concentrazione cioè alla quantità di sostanza attiva contenuta in 100 cc. di soluzione.

I resultati delle mie esperienze si trovano raccolti nelle seguenti tabelle.

Determinazioni sul potere specifico dell'α-nitrocanfora in soluzione benzolica a 20°.

p °/₀ della soluz.	d_4^t	c $=pd$ sostanza contenente in 100 cc.	L lunghezza del tubo in millimetri	α Angolo di rotazione osservato pei diversi colori				
				rosso	giallo (D)	verde	azzurro chiaro	bleu scuro
1,064	0,883	0,9395	200	—1,23	—1,76	— 2,48	— 3,42	— 5,33
3,146	0,8867	2,790	200	—3,36	—4,88	— 6,93	— 8,94	—
4,798	0,889	4,251	200	—4,72	—7,01	—10,12	—12,77	—21,47

Determinazioni sul potere rotatorio specifico dell'α-nitrocanfora in soluzione alcoolica a 20°.

p °/₀ della soluz.	d_4^t	c	L	rosso	giallo (D)	verde	azzurro chiaro	bleu scuro
1,2108	0,7950	0,9625	400	0,00	—0,29	— 0,76	— 1,53	—
3,562	0,8036	2,8608	300	+0,23	—0,20	— 1,14	— 2,10	—
5,018	0,8053	4,050	200	+0,20	—0,24	— 1,22	— 2,17	—
10,754	0,8172	8,789	100	+0,35	—0,00	— 1,00	— 1,65	—

Potere rotatorio specifico dell' α-nitrocanfora a 20° in soluzione benzolica e coefficienti di dispersione.

$c = pd$ sostanza contenente in 100 cc. di soluzione	Potere rotatorio specifico $= \frac{\alpha \cdot 10^4}{Lpd}$ pei diversi colori.					Coefficiente di dispersione $\frac{[\alpha]\ \text{giallo}}{[\alpha]\ \text{rosso}}$ ecc.			
	$[\alpha]_{rt}$ rosso	$[\alpha]_D$ giallo (D)	$[\alpha]_{gr}$ verde	$[\alpha]_{hb}$ azzurro chiaro	$[\alpha]_{db}$ bleu scuro	giallo / rosso	verde / rosso	azzurro chiaro / rosso	bleu scuro / rosso
1,064	—65,45	—93,6	—131,98	—182,0	—294,3	1,43	2,01	2,78	4,49
3,146	—60,21	—87,4	—124,19	—160,21	—	1,45	2,06	2,63	—
4,798	—50,67	—75,3	—108,65	—137,10	—230,51	1,48	2,14	2,60	4,55

Potere rotatorio specifico dell'α-nitrocanfora a 20° in soluzione benzolica.

$c = pd$	$[\alpha]_{rt}$ rosso	$[\alpha]_D$ giallo (D)	$[\alpha]_{gr}$ verde	$[\alpha]_{hb}$ azzurro chiaro	$[\alpha]_{db}$ bleu scuro
1,2108	0	— 7,58	— 19,74	— 39,74	—
3,562	+ 2,64	— 2,30	— 13,11	— 24,16	—
5,018	+ 2,47	— 2,97	— 15,09	— 26,85	—
10,754	+ 3,97	— 0	— 11,37	— 18,77	—

I numeri da me trovati confermano le esperienze del Cazenenve per ciò che riguarda l'enorme differenza che vi è tra il potere rotatorio della α-nitrocanfora in sbluzione benzolica e in sòluzione alcoolica e la diminuzione del potere rotatorio specifico coll'aumentare della concentrazione: i valori trovati da me sono pero assai minori di quelli del Cazeneuve, anche tenuto conto che egli esperimentò, a quello che sembra, rispetto al giallo mèdio invece che rispetto alla luce del sodio; così riducendo i miei numeri al giallo medio per una soluzione benzolica all'1,064 $^0/_0$ io ottengo [α]j =— 105,82, mentre il Cazeneuve per una all'1,30 $^0/_0$ ebbe [α]j =—184 : e per una soluzibne alcoolica al 3,56 $^0/_0$ mentre io ho [α]j =—2,60; il Cazeneuve ebbe [α[j =—7,5 per una soluzione al 3,33 $^0/_0$. Causa di questè differenze potrebbe essere il fatto che nel mio prodotto ci fosse un po' dell'isomero β, che, a secondo di quanto fu visto dal Cazeneuve, è pure levogiro, ma assai meno, nel benzolo, ed è destrogiro nell' alcool. Importante a notarsi è il fatto che la nitrocanfora, che ha una forte dispersione nel benzolo, in soluzione alcoolica presenta una notevole dispersione anomala : se questa proprietà appartenga veramente all'isomero α o se invece il fatto sia da attribuirsi ad una certa quantità dell'isomero β presente è difficile a dirsi : stando alle esperienze del Cazeneuve i due isomeri in soluzione alcoolica dalla stessa concentrazione avrebbero potere rotatorio uguale, ma di segno differente : cio farebbe presumere che avessero anche identica dispersione ed in tal caso bisognerebbe ammettere che la rotazione dispersiva anomale fosse propria di ciascuno di essi.

Per stabilire se la molecola avesse una complessità diversa nel benzolo e nell'alcool ho istituito delle esperienze crioscopiche ed ebullioscopichè : essendo l' alcool un solvente abbastanza dissociante elettroliticamente e d'altra parte la nitrocanfora avendo funzione acida era anche interessante di vedere se l'alcool avesse prodotto una eerta dissociazione elettrolitica : i resultati delle mie esperienze sono i seguenti :

Esperienze crioscopiche sull'α-nitrocanfora in soluzione benzolica.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente d'abbass.	Abbass. molecolare per $C_{10}H_{15}NO_3$
1,064	0°,29	0,2725	53,78
8,146	0 ,80	0,2541	50,95
4,798	1, 16	0,2417	47,61

Esperienze ebullioscopiche sulla α-nitrocanfora in soluzione alcoolica.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente d'abbass.	Abbass. molecolare per $C_{10}H_{15}NO_3$
3,562	0°,19	0,05334	10,49
5,018	0 ,23	0,04583	9,02
10,754	0 ,60	0,05570	10,97

Da questi numeri apparisce chiaramente che la complessività molecolare dell'α-nitrocanfora è la stessa nel benzolo e nell'alcool, quindi non può essere questa la causa delle forti variazioni del potere rotatorio nei due solventi. L'ipotesi, considerata come probabile dal Cazeneuve, che si tratti di combinazioni molecolari pochissimo stabili della sostanza col solvente, se non si può escludere, è sempre assai poco probabile e, come in così analoghi, io credo si debba piuttosto ammettere un'azione specifica del solvente che si estrinsecherebbe distorcendo la molecola attiva, cioè facendo cambiare di posizione relativa i gruppi che la costituiscono.

Prima di chiudere questa Nota adempio al grato dovere di ringraziare il dottor G. Carrara per i consigli e per l'ajuto di cui mi fu largo durante le mie ricerche.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1895.

Sui composti mercurio-piridinici;

nota di L. PESCI.

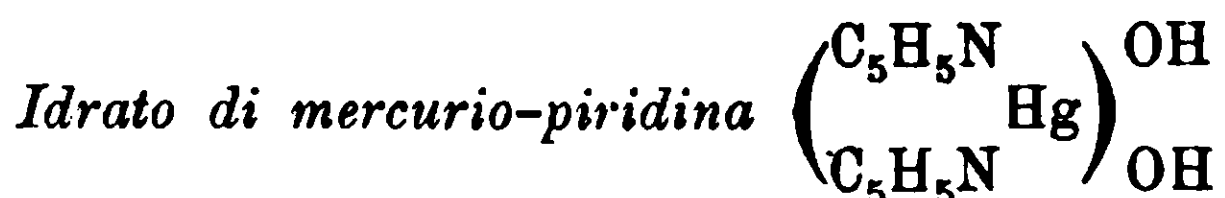
(*Giunta il 1 agosto 1895*).

In un mio lavoro di recente pubblicato (1), ho descritto l'idrato ed i sali di mercurio-chinolina, composti contenenti il radicale $\left(\begin{matrix} C_9H_7N \\ \quad Hg \\ C_9H_7N \end{matrix}\right)''$, nel quale il mercurio ha semplice funzione *mercuriammonica.*

(1) Gazz. chim. XXV, 394.

Come era facile prevedere, mi fu dato ottenere combinazioni consimili per la piridina, combinazioni le quali contengono infatti il radicale complesso $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ \quad Hg \\ C_5H_5N \end{matrix}\right)''$, la mercurio-piridina, radicale che funziona come un atomo metallico biatomico.

I sali della mercurio-piridina si formano facilmente facendo reagire i sali mercurici con piridina oppure trattando i sali di piridina con ossido giallo di mercurio. Perciò le combinazioni ottenute tra i sali di mercurio e la piridina, conosciute fino al giorno d'oggi, trovano posto nella serie dei sali mercurio-piridinici.

Idrato di mercurio-piridina $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ \quad Hg \\ C_5H_5N \end{matrix}\right)\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix}$

Questo idrato, come quello di mercurio-chinolina, non si potè ottenere che in soluzione acquosa; sulla quale però fu possibile eseguire talune determinazioni relative, sufficienti a stabilire la natura e le proprietà dell'idrato stesso.

La sua preparazione si potè operare coi metodi indicati per ottenere l'idrato di mercurio-chinolina, e cioè decomponendo il cloruro corrispondente mediante ossido di argento, oppure trattando il solfato con idrato di piombo, o con idrato di bario, o anche con carbonato di bario; oppure finalmente, in piccola quantità, facendo lungamente bollire, in apparecchio a ricadere, una soluzione acquosa diluita di piridina contenente in sospensione ossido giallo di mercurio.

Per produrre in certa copia il composto è più pratico valersi dell'azione del carbonato di bario sopra il solfato alcaloideo, perchè un eccesso di carbonato non nuoce alla reazione, mentre altrettanto non può dirsi dell'idrato di piombo e dell'idrato di bario.

Si preparò una soluzione acquosa diluita di solfato di mercurio-piridina, vi si aggiunse un forte eccesso di carbonato di bario, preparato di recente e si sbattè vivamente per qualche tempo. Si ebbe effervescenza ed il liquido assunse forte odore di piridina. Insieme al solfato di bario formatosi nella reazione ed al carbonato baritico rimasto in eccesso, restò commista una sostanza polverosa di color rosso bruno, la quale non potè essere raccolta a parte e quindi non si potè analizzare.

Il liquido separato da quei materiali insolubili, mediante filtrazione, lasciato a sè, depose una notevole quantità di un prodotto cristallizzato in forma di ciuffi composti di aghi splendenti di colore rosso bruno.

Questo prodotto è un carbonato basico di mercurio e corrisponde per la composizione a quello da Millon descritto e rappresentato colla formola $3HgO$, CO_2 [1].

Analisi :

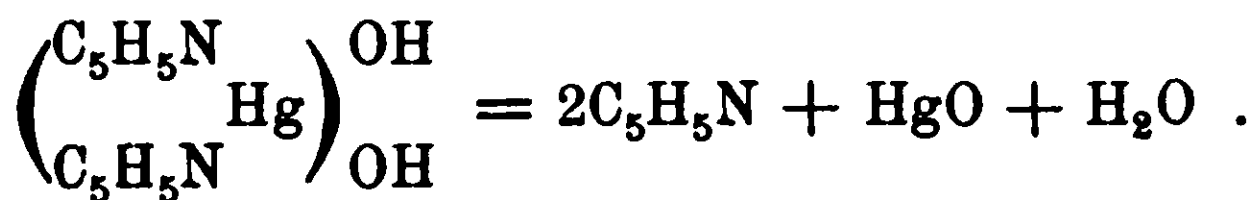
Gr. 0,9123 di sostanza fornirono gr. 0,0565 di CO_2 e gr. 0,9162 di HgS.

	calcolato	trovato
CO_2 %	6,37	6,19
Hg "	86,70	86,58

Questo carbonato si trova, nel liquido che lo depone, momentaneamente sciolto per opera dell'anidride carbonica. La sua separazione è quindi molto facilitata per opera del calore.

Esso si genera dalla combinazione dell'anidride carbonica che si svolge durante la reazione con ossido mercurico nascente dalla parziale decomposizione dell'idrato di mercurio-piridina. Il quale idrato comunque preparato dà sempre luogo a questa parziale scomposizione. Difatti, trattando il solfato di mercurio-piridina con idrato di bario o con idrato di piombo, si separa sempre in modo evidente dell'ossido giallo di mercurio.

Tale decomposizione è poi accusata anche dallo svolgimento di piridina

$$\left(\begin{matrix} C_5H_5N & & \\ & Hg & \\ C_5H_5N & & \end{matrix}\right)\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} = 2C_5H_5N + HgO + H_2O \ .$$

La materia polverosa, di color rosso-bruno, che resta commista ai materiali insolubili nella preparazione dell'idrato di mercurio-piridina, è molto verosimilmente carbonato basico di mercurio della composizione sopra indicata.

Il liquido dal quale si separò il carbonato basico di mercurio, cristallizzato, contiene in soluzione l'idrato di mercurio-piridina.

(1) Ann Chim Phys. [3] 19, 368.

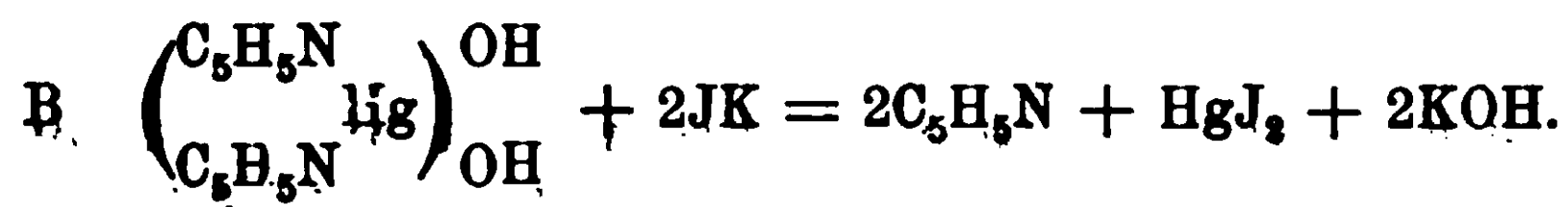
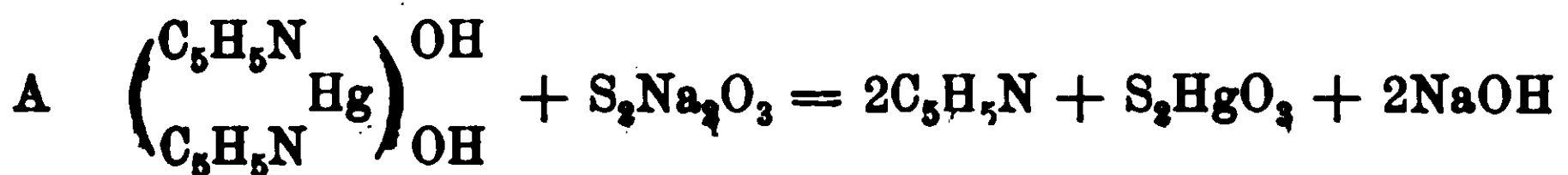
Esso è limpido, scolorito, emana forte odore di piridina. Ha reazione alcalina gagliarda sulla carta rossa di tornasole; non agisce sopra la carta di curcuma, non altera la fenolftaleina. Ha sapore piccante, poco dissimile da quello delle soluzioni acquose di piridina. Evaporato, anche a blando calore, depone ossido di mercurio. L'alcool lo colorisce di giallo: la miscela di alcool e sciolto acquoso di idrato di mercurio-piridina, stando a sè, depone dei fiocchi di color arancio. I cloruri, bromuri, joduri di potassio e di sodio vi producono precipitati cristallizzati in forma di aghi: per effetto di questi reattivi il liquido assume reazione caustica sensibile alla carta di curcuma ed alla fenolftaleina. La potassa caustica ne precipita ossido giallo di mercurio. L'iposolfito di sodio non produce precipitato alcuno, ma comunica al liquido reazione caustica.

La presenza dell'idrato di mercurio-piridina in questo liquido potè essere dimostrata nel modo seguente.

Se ne neutralizzò una certa quantità con acido nitrico dilaito. Evaporando si ottenne un prodotto cristallizzato in forma di aghi, aventi la composizione del nitrato di mercurio-piridina $\left(\begin{matrix} C_5H_5N & \\ & Hg \\ C_5H_5N & \end{matrix}\right)(NO_3)_2$, $2H_2O$ che sarà descritto in appresso.

Nel liquido stesso si fecero poi delle determinazioni relative; e cioè si determinò, su volumi eguali, il mercurio e si determinò la quantità di soda caustica e di potassa caustica rispettivamente prodotte per azione dell'iposolfito di sodio e dell'joduro di potassio impiegati in eccesso. L'idrato di mercurio-piridina reagisce con questi composti, similmente a quanto si verifica per l'idrato di mercurio-chinolina, nelle maniere indicate dalle seguenti equazioni:

$$A \quad \left(\begin{matrix} C_5H_5N & \\ & Hg \\ C_5H_5N & \end{matrix}\right)\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} + S_2Na_2O_3 = 2C_5H_5N + S_2HgO_3 + 2NaOH$$

$$B \quad \left(\begin{matrix} C_5H_5N & \\ & Hg \\ C_5H_5N & \end{matrix}\right)\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} + 2JK = 2C_5H_5N + HgJ_2 + 2KOH.$$

Cioè per ogni molecola di idrato, contenente un atomo di mercurio, l'iposolfito di sodio produce due molecole di idrossido di

sodio, ed il joduro di potassio, due molecole di idrossido di potassio.

In altri termini il rapporto tra la quantità di mercurio contenuto in una molecola di idrossido di mercurio-piridina e la soda caustica prodotta dall'azione dell'iposolfito di sodio sopra quella molecola è

$$200 : 80$$

ed il rapporto per la reazione coll'joduro di potassio, è

$$200 : 112$$

La determinazione del mercurio fu eseguita nella maniera ordinaria, trattando cioè il liquido misurato, con un eccesso di acido cloridrico e precipitando poi il metallo sotto forma di solfuro mediante l'idrogeno solforato.

La determinazione della soda caustica e della potassa caustica prodotte nelle reazioni A e B, fu eseguita valendomi dell' acido ossalico $\frac{N}{10}$ ed applicando come indicatore la fenolftaleina sulla quale sono senza azione tanto la piridina quanto l'idrato di mercurio-piridina.

I. 100 cc. di soluzione acquosa di idrato di mercurio-piridina, fornirono gr. 0,1424 di HgS pari a gr. 0,1228 di mercurio;

II. altro volume eguale della stessa soluzione fornì gr. 0,1431 di HgS pari a gr. 0,1234 di mercurio;

III. altro volume eguale della stessa soluzione, addizionato di un eccesso di iposolfito di sodio, richiese per venire neutralizzato cc. 12,4 di acido ossalico $\frac{N}{10}$. Si erano adunque prodotti grammi 0,0496 di idrato di sodio;

IV. operando coll' joduro di potassio occorsero cc. 12,3 di acido ossalico $\frac{N}{10}$ e quindi si erano prodotti gr. 0,0689 di idrato di potassio.

Il rapporto tra la quantità media di mercurio rinvenuta negli esperimenti I e II (gr. 0,1231) e la proporzione di soda prodotti nello esperimento III, risulta rappresentato dalle cifre

$$200 : 80,58$$

il calcolo essendo, come sopra è detto,

200 : 80.

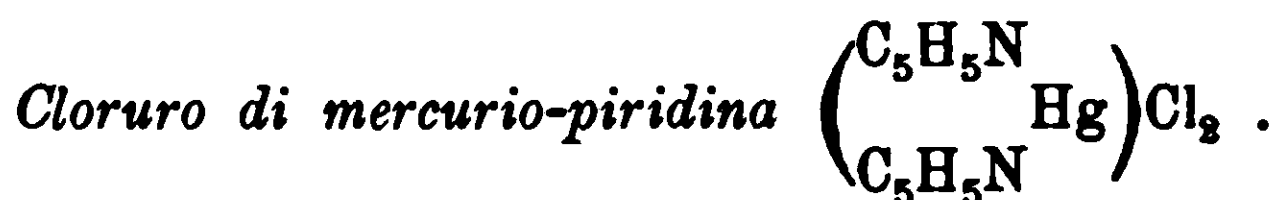
Ed il rapporto tra la stessa quantità di mercurio e la proporzione di potassa caustica formatasi nell'esperimento IV, risulta rappresentato dalle cifre

200 : 111,94

il calcolato essendo

200 : 112 .

Come si vede, i r:sultati sono abbastanza corrispondenti alle previsioni.

Cloruro di mercurio-piridina $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix} Hg\right)Cl_2$.

Questo sale si forma trattando il sublimato corrosivo con un eccesso di piridina. Si ha una viva reazione, indicata da un forte innalzamento di temperatura, e si produce una sostanza cristallina che si scioglie facilmente nella piridina alla temperatura del bagnomaria. Lo sciolto così preparato per raffreddamento abbandona il prodotto in forma di aghi scoloriti, splendenti, fusibili a 108°. Si scioglie parzialmente nell'acqua e nell'alcool bollenti svolgendo piridina e trasformandosi nel cloromercurato $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix} Hg\right)Cl_2,HgCl_2$ il quale per raffreddamento si separa ben cristallizzato.

I. gr. 0,3927 di sostanza fornirono gr. 0,2122 di HgS;
II. gr. 0,5856 di sostanza fornirono gr. 0,3166 di HgS;
III. gr. 0,4116 di sostanza fornirono gr. 0,2787 di AgCl.

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
Hg %	46,62	46,58	46,61	—
Cl „	16,55	—	—	16,71

Cloromercurati di mercurio-piridina.

α $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix} Hg\right)Cl_2$, $HgCl_2$. — Questo composto si forma, come

sopra è detto, trattando coll'acqua o coll'alcool bollenti il cloruro ordinario. È in forma di aghi scoloriti, pochissimo solubili nell'acqua fredda. Esposto all'azione del calore rammollisce verso 120° e si va facendo poi di più in più fluido fino a che, circa a 180° è completamente liquefatto.

I. gr. 0,6002 di sostanza, cristallizzata dall' acqua, fornirono gr. 0,4015 di HgS;

II. gr. 0,6269 di sostanza, cristallizzata dall' acqua, fornirono gr. 0,4201 di HgS;

III. gr. 0,4809 di sostanza, cristallizzata dall' alcool, fornirono gr. 0,3218 di HgS;

IV. gr. 0,5328 di sostanza, cristallizzata dall' alcool, fornirono gr. 0,435 di AgCl.

	calcolato	trovato			
		I.	II.	III.	IV.
Hg %	57,14	57,67	57,76	57,69	—
Cl »	20,29	—	—	—	20,19

Questo cloromercurato corrisponde per le sue proprietà e per la sua composizione alla sostanza descritta da Lang [1] e da questo autore ottenuta aggiungendo ad una soluzione acquosa di sublimato corrosivo un eccesso di piridina e facendo cristallizzare dall'acqua bollente il precipitato gelatinoso così ottenuto. Lang rappresentò il composto colla formola C_5H_5N, $HgCl_2$, considerandolo come una combinazione molecolare della piridina con cloruro mercurico.

β $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ \quad Hg \\ C_5H_5N \end{matrix}\right)Cl_2$, $2HgCl_2$. — Questo secondo cloromercurato fu ottenuto aggiungendo cloruro di mercurio-piridina ad una soluzione bollente di sublimato corrosivo al 4 % fino a tanto che se ne sciolse, filtrando ed abbandonando il liquido a raffreddamento.

Il prodotto si separò cristallizzato in forma di sottili aghi scoloriti, splendenti. Fonde a 194-195°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,4192 di sostanza diedero gr. 0,300 di HgS;

II. gr. 0,6448 di sostanza diedero gr. 0,4625 di HgS;

[1] Ber. 1888, 1586.

III. gr. 0,6303 di sostanza diedero gr. 0,450 di HgS;
IV. gr. 0,3118 di sostanza diedero gr. 0,274 di AgCl.

	calcolato	trovato			
		I.	II.	III.	IV.
Hg %	61,79	61,69	61,83	61.55	—
Cl „	21,93	—	—	—	21,73

Questo cloromercurato è identico al composto ottenuto da Monari (1) trattando il sublimato corrosivo con piridina, e da questo autore rappresentato colla formola $(C_5H_5N)_2$, $3HgCl_2$.

I composti $(C_5H_5N)_2HgJ_2$ e $(C_5H_5N)_2HgBr_2$ descritti da A. Groos (2) rappresentano evidentemente il joduro ed il bromuro di mercurio-piridina.

Nitrato di mercurio-piridina $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix} Hg\right)(NO_3)_2$, $2H_2O$.

Si preparò facendo reagire la piridina in eccesso, sull' azotato mercurico in soluzione acquosa concentrata e neutra per quanto possibile; oppure, per doppia decomposizione, tra il solfato di mercurio-piridina e l'azotato di potassio, impiegando le sostanze reagenti allo stato di soluzioni acquose concentrate. In ambo i casi il nitrato si separa cristallizzato in forma di aghi scoloriti: è poco solubile nell'acqua fredda, molto solubile nell'acqua bollente, dalla quale si separa per raffreddamento ben cristallizzato.

Nell'alcool è poco o punto solubile. Si scioglie con facilità nella piridina bollente e per raffreddamento si separa un prodotto cristallizzato in ottaedri che sfioriscono prontamente all'aria spandendo vapori di piridina.

Esposto all'azione del calore si scompone senza fondere.

Abbandonato in atmosfera secca (sopra l'acido solforico) sfiorisce e perde interamente l'acqua di cristallizzazione.

Questo sale, come sopra è detto, fu ottenuto anche neutraliz-

(1) Rivista di chim. med. e farm. 1884. 195.
(2) Ber. 1890 Rf. 205.

zando mediante acido nitrico la soluzione acquosa di idrato di mercurio-piridina.

Analisi del sale contenente l'acqua di cristallizzazione:

I. gr. 0,4734 di sostanza, sciolti nell' acqua e trattati con idrogeno solforato, fornirono gr. 0,213. Il liquido separato da questo solfuro, liberato dall' idrogeno solforato mediante una corrente di idrogeno, addizionato di fenolftaleina, richiese cc. 18,35 di NaOH $\frac{N}{10}$ per mostrarsi alcalino a quell'indicatore: dimostrò quindi di contenere gr. 0,0991 di N_2O_5.

II. gr. 0,5392 di sostanza fornirono gr. 0,2411 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,1136 di N_2O_5;

III. gr. 0,5286 di sostanza fornirono gr. 0,237 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,1128 di N_2O_5;

IV. gr. 0,4274 di sostanza, preparata dall' idrato di mercuriopiridina, fornirono gr. 0,1904 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,0886 di N_2O_5;

V. gr. 3,0307 di sostanza abbandonati sopra l'acido solforico fino a peso costante, perdettero in peso gr. 0,2146.

	calcolato	trovato				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Hg %	38,61	38,79	38,55	38,65	38,40	—
N_2O_5 „	20,85	20,93	21,07	21,34	20,73	—
H_2O „	6,95	—	—	—	—	7,08

Analisi del sale seccato sopra l'acido solforico:

I. gr. 0,8937 di sostanza fornirono gr. 0,430 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,1993 di N_2O_5;

II. gr. 0,9097 di sostanza fornirono gr. 0,4384 di HgS e dimostrarono contenere gr. 0,2026 di N_2O_5.

	calcolato per $\left({C_5H_5N \atop C_5H_5N}Hg\right)(NO_3)_2$	trovato	
		I.	II.
Hg %	41,49	41,48	41,54
N_2O_5 „	22,41	22,30	22,27

Solfato di mercurio-piridina $\left({C_5H_5N \atop C_5H_5N}Hg\right)SO_4$, $4H_2O$.

Fu preparato aggiungendo ad una soluzione acquosa concentrata

di solfato di piridina, ossido giallo di mercurio fino a che se ne sciolse, filtrando ed abbandonando il liquido a spontanea evaporazione.

Si ottenne anche, e più speditamente, facendo reagire il solfato mercurico con piridina in presenza dell'acqua.

Gr. 16 di piridina furono sciolti in 20 cc. di acqua distillata. A questa soluzione si aggiunsero a piccole prese 30 gr. di solfato mercurico. Il solfato si sciolse prontamente producendo una molto sensibile elevazione di temperatura. Compiuta l'aggiunta del solfato mercurico, si aggiunse un poco di ossido giallo di recente preparazione e si lasciò la massa a sè per alcune ore. In appresso si filtrò e si abbandonò il liquido a spontanea evaporazione.

Il solfato di mercurio-piridina si separò poco per volta cristallizzato in prismi scoloriti, trasparenti, talvolta voluminosi, aventi forme apparentemente monocline. Questo prodotto fu purificato sciogliendolo alla temperatura del bagnomaria in piccola quantità di acqua contenente 10 $^0/_0$ di piridina: lo sciolto per raffreddamento abbbandonò il composto ben cristallizzato.

Il solfato di mercurio-piridina è solubilissimo nell'acqua e l'atto della soluzione è accompagnato da sensibile abbassamento di temperatura. Salvo il caso in cui sia presente la piridina, la soluzione acquosa si altera rapidamente per opera del calore deponendo una polvere bianca che, per protratto riscaldamento, diviene di colore aranciato. L'aggiunta di piridina fa sparire questi prodotti di decomposizione.

Stando sopra l'acido solforico sfiorisce e perde due delle quattro molecole di acqua di cristallizzazione.

Analisi :

I. gr. 0,5715 di sostanza, preparata dal solfato mercurico, diedero gr. 0,253 di HgS e gr. 0,2521 di $SBaO_4$;

II. gr. 0,6765 di sostanza, preparata dal solfato mercurico, diedero gr. 0,2993 di HgS e gr. 0,3035 di $SBaO_4$;

III. gr. 0,9731 di sostanza, preparata dall'ossido di mercurio, diedero gr. 0,4298 di HgS e gr. 0,441 di $SBaO_4$;

IV. gr. 0,565 di sostanza, preparata dall'ossido di mercurio, diedero gr. 0,2503 di HgS e gr. 0,2521 di $SBaO_4$;

V. gr. 0,5495 di sostanza, ottenuta dal solfato mercurico, fornirono cc. 28,5 di azoto: $t^0 = 18$; $P = 758$ mm.

		calcolato	trovato I.	II.	III.	IV.	V.
Hg	%	38,02	38,16	38,14	38,06	38,19	—
SO_3	„	15,21	15,08	15,40	15,55	15,31	—
N	„	5,52	—	—	—	—	5,97

I. gr. 3,8111 di sostanza abbandonati sotto campana in presenza di acido solforico fino a peso costante, perdettero in peso gr. 0,270,

II. gr. 2,4663 di sostanza nelle indicate condizioni, perdettero in peso gr. 0,1706.

	calcolato	trovato I.	II.
H_2O %	13,70	7,03	6,92

Il sale così parzialmente deacquificato fu analizzato:

I. gr. 0,9054 di sostanza fornirono gr. 0,4307 di HgS e gr. 0,4261 di $SBaO_4$;

II. gr. 0'7366 di sostanza fornirono gr. 0,3505 di HgS e gr. 0,355 di $SBaO_4$;

		calcolato per $\left(\begin{smallmatrix}C_5H_5N\\C_5H_5N\end{smallmatrix}Hg\right)SO_4, 2H_2O$	trovato I.	II.
Hg	%	40,81	41,01	41,02
SO_3	„	16,32	16,15	16,55

Parma. Istituto Farmaceutico della R. Università. Luglio 1895.

Sulla ricerca dell'acido nitrico per indiziare l'annacquamento nei vini;

nota di T. LEONE.

(*Giunta il 6 agosto 1895*).

Come una prova da non trascurarsi nelle analisi dei vini perchè molto utile per indiziarne l'annacquamento è stata raccomandata la ricerca dell'acido nitrico. Non contenendo infatti i vini naturali

traccia alcuna di acido nitrico e contenendo tanto le acque di pozzo che quelle di fonte sempre delle notevoli quantità di nitrati la presenza di questi ultimi in un vino viene ritenuta siccome un indizio che nel vino sia stata aggiunta dell'acqua.

La ricerca dell'acido nitrico nei vini è stata raccomandata per la prima volta da Egger [1]. Il metodo da lui proposto consiste nel trattare il vino, dopo averlo concentrato e decolorato col nero animale, con i reattivi di Kopp.

Questo metodo è stato da altri modificato e però esso si riduce sempre nel ricercare (dopo avere concentrato il vino e decolorato col nero animale, acetato di piombo etc.) l'acido nitrico con la reazione di Kopp la quale, come è noto, consiste nel trattare in modi speciali il liquido con acido solforico concentrato dopo avervi aggiunto della difenilammina; la colorazione blù che allora si manifesta, nei punti di contatto dell'acido solforico col liquido, denota la presenza dell'acido nitrico.

Un tal metodo non va esente da gravi inconvenienti. Bisogna anzitutto far subire al vino varii trattamenti, bisogna evaporarlo, decolorarlo, filtrarlo etc.; ciò che, oltre a rendere lungo e nojoso il processo, rende possibile per le varie manipolazioni e trattamenti un intervento di tracce di acido nitrico; ma, inoltre, con l'accennato processo, non si arriva mai a liberare completamente il vino dal glucosio e dalle altre sostanze organiche le quali, quando vi si esperimenta la reazione di Kopp, producono con l'acido solforico concentrato delle colorazioni più o meno gialle o diversamente colorate le quali mascherano la colorazione blù che si è da attendere nel caso della presenza dell'acido nitrico. È pertanto che la reazione di Kopp, per quanto sensibile essa riesca in altre condizioni, nel nostro caso dà spesso risultati molto dubbii se non spesso del tutto erronei.

Invero io attribuisco a siffatte incertezze ed alle lungherie del processo se dai chimici, è stata sin'oggi tenuta in pochissima considerazione ed anche interamente trascurata la ricerca dell'acido nitrico nei vini, mentre in certi casi, per come avremo occasione di rilevare, essa può fornire dei dati certamente non insignificanti.

---

(1) Zeitschrift f. An. Chem. XXIV, p. 620.

Con questa Nota credo pertanto utile far conoscere il seguente metodo di ricerca dell' acido nitrico nei vini che ho da qualche tempo sperimontato e riconosciuto siccome un metodo sicuro e praticamente adottabile.

È noto che si possono scoprire delle tracce di acido nitrico facendole passare allo stato di acido nitroso. Per via umida basta scaldare per qualche tempo la soluzione di un nitrato con limatura di zinco o meglio con la sua amalgama (Schoenbein). Dopo filtrazione si può constatatare l'acido nitroso per mezzo dell'joduro potassico, salda d'amido ed acido solforico o meglio ancora per mezzo della sensibilissima reazione di Griess. È così che piccolissime tracce di acido nitrico che non sono sensibili in una acqua con la reazione di Kopp si possono, mediante ebollizione con limatura di zinco, rendere sensibilissime con i reattivi dell'acido nitroso.

Se durante la riduzione del nitrato in nitrito si ha cura di rendere leggermente acido il liquido e si fanno condensare i vapori che si sprigionano durante la ebollizione nel liquido distillato, si manifesta la reazione dell'acido nitroso quando è trattato con gli accennati reattivi.

Or bene, per ricercare l'acido nitrico nel vino basta far bollire il vino sino a completa eliminazione dell'alcool, aggiungere al residuo, della raschiatura di zinco e distillare lentamente; nel distillato si ricerca l'acido nitroso. Non occorre durante la distillazione acidificare, dappoichè l'acidità ordinaria del vino è sufficiente per fare sprigionare l'acido nitroso.

Durante l' analisi di un vino puossi, per la ricerca dell' acido nitrico col metodo anzidetto, impiegare il residuo della determinazione dell'alcool. A questo residuo, ancora bollente si aggiunge un pajo di grammi di zinco raschiato e si distilla *lentissimamente* in modo da produrre *in una mezz' ora solo dieci cent. cub.* di liquido. Su tale distillato si esperimenta la reazione di Griess; vi si aggiungono cioè alcune gocce di una soluzione di acido solfanilico e qualche goccia di acido solforico. Dopo il riposo di circa dieci minuti vi si versa del cloridrato di naftilammina : la presenza dell'acido nitroso si manifesta con una colorazione rossa più o meno intensa del liquido.

Questo metodo di ricerca scuopre l' acido nitrico con una reazione molto più sensibile della reazione di Kopp ; ma inoltre nei

vini la sostanza che si ricerca viene completamente a liberarsi dalla materia colorante, dal glucosio e da quant'altro poteva esercitare una influenza contraria alla sensibilità dei reattivi, mentre d'altro lato vengono ad evitarsi le varie manipolazioni e trattamenti necessarii per la concentrazione, decolorazione etc. del vino e che renderebbero possibile l'intervento di tracce di acido nitrico.

La sensibilità e la semplicità di questo processo mi hanno dato occasione di studiare il comportamento dei nitrati nei vini, tanto da formarmi un concetto abbastanza chiaro circa la importanza della presenza o meno dei nitrati in un vino per le deduzioni che se ne possono fare in ordine allo annacquamento.

Sperimentando su vini genuini e su vini già annacquati, prima e dopo la fermentazione alcoolica, con acque potabili contenenti considerevoli quantità di nitrati ho avuto agio di constatare:

1° Che nei vini genuini e nei vini già annacquati (prima della fermentazione) non si rinviene alcuna traccia di nitrati.

2° Che nei vini annacquati (con acqua potabile dopo la fermentazione alcoolica) l'acido nitrico si rinviene per un tempo indefinito e però anche in questo caso scompare se il vino viene in qualche modo ad alterarsi per fermentazione.

Le fermentazioni nei vini distruggono pertanto i nitrati e la *presenza di questi ultimi in un vino non può ascriversi che ad un annacquamento del vino già maturo.*

In ordine ad una eventuale presenza di nitrati (all'infuori dell'acqua potabile) dirò che nelle mie numerose ricerche di acido nitrico nei vini, per quanto non abbia badato a ben lavare i recipienti con acqua distillata etc., non mi è mai accaduto di ottenere tale una reazione di acido nitrico da averla dovuto ascrivere all'aggiunzione dell'acqua potabile quando questa non abbia realmente avuto luogo.

L'*assenza dei nitrati* in un vino (non ancora guasto) *esclude lo annacquamento con acqua potabile del vino già maturo,* e però essa non può escludere che un annacquamento del vino (allo stato di mosto) abbia potuto aver luogo.

Siffatti indizii che ci possono venir forniti dalla ricerca dei nitrati hanno la loro importanza, e se non sono in ogni caso decisivi

giovano perchè l'analista possa orientarsi circa le ulteriori ricerche per provare l' annacquamento di un vino ed, una volta provato questo, giova potere stabilire se l'annacquamento abbia avuto luogo prima o dopo la fermentazione.

Nei laboratorii chimici d' assaggio, quali quelli municipali, ove vengono portati per l'analisi campioni di vini annacquati recentemente e recentemente sequestrati presso rivenditori a minuto, presso i quali la falsificazione più comune è l'annacquamento, tale ricerca non deve essere trascurata.

Di siffatti campioni non conosciamo spesso nè la contrada, nè l'età, nè gli altri dati per stabilire la natura del tipo ed un dato ohe con poca fatica ed indipendentemente da qualunque altra conoscenza può metterci sopra una buona via è da tenersi certamente in grandissima considerazione.

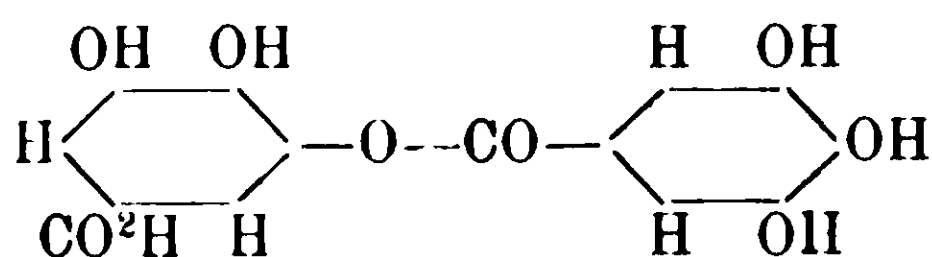
Palermo. Laboratorio Chimico Municipale. Luglio 1895.

Sul potere rotatorio dell'acido tannico;

di UGO SCHIFF.

(Giunta il 17 agosto 1895).

L'acido gallitannico, a seconda dei dati che si trovano nella letteratura, è ritenuto otticamente inattivo. Ultimamente un mio collega ha richiamata la mia attenzione ad una rivista di un trattato di chimica, stesa da Günther [1], in cui questi aggiunge, essere l'acido tannico naturale una sostanza destrogira e precisamente di 10,50 per la soluzione ad un per cento e per la lughezza di 200 mm. Günther ne tira la conclusione, che la formola di costituzione dell'acido tannico

```
   OH  OH              H  OH
   /‾‾‾‾\              /‾‾‾‾\
H<        >—O—CO—<        >OH
   \____/              \____/
 CO²H  H               H  OH
```

(1) Berichte der pharm. Ges. Anno 5 fasc. 6°, pag. 179.

che rappresenta quest'acido quale concatenazione *eterea* di due molecole di acido gallico e ch'è stata da me proposta 24 anni fa, non potrebbe essere ammessa, tanto che si ritiene che corpi otticamente attivi debbano rinchiudere almeno un atomo di carbonio asimmetrico.

Si trattava dunque in primo luogo di un esame accurato delle proprietà ottiche dell' acido tannico. A questo scopo serviva un polariscopio di Laurent del nostro gabinetto di Fisica; le osservazioni furono eseguite nella luce del sodio, alla temperatura di 23 a 25^0 e per lunghezze di 100 e 200 mm. essendo troppo colorate le soluzioni più concentrate, si adoperavano le soluzioni all'un per cento ed in due casi al 5 per cento, anch'esse già alquanto colorate in giallo. Per vedere se questa colorazione possa influire sulla esattezza della lettura, si fece il confronto con soluzione di cloruro ferrico dello stesso grado di colore. Non si poteva constatare nessuna influenza.

Soluzioni di acido gallico all'un per cento si mostrano perfettamente inattive. ma non c' è dubbio, *avere le soluzioni dell' acido tannico naturale una ben marcata rotazione a destra.*

I valori seguenti sono sempre la media di parecchie letture ben concordanti, eseguite col tubo di 200 mm. e ridotte per il confronto alla lunghezza di 100 mm. I preparati erano disseccati nel vuoto sopra acido solforico.

1° Acido tannico da galle chinesi, più volte estratto da sempre rinnovata soluzione nell'etere alcoolizzato per mezzo dell' acqua e finalmente precipitato frazionatamente (4 p. di etere su 1 p. di alcool).

1ª *frazione, rinchiudente il 99 p. c. di acido tannico.*

Soluzione all'un p. c.—lunghezza 100 mm. Rot. + 0^0,67.

2ª *frazione col 98 p. c. di acido.*

Soluzione all'un p. c.—100 mm. + 0^0,57.
" 5 p. c.—100 mm. + 2^0,83.

2° Acido tannico da galle chiare di Smirne preparato come sopra; rinchiude il 96,5 $^0/_0$ di acido :

Soluzione all'un p. c.—100 mm. + 0^0,67.
" 5 p. c.—100 mm. + 3^0,34.

3° Tannino purissimo del commercio (Trommsdorff).

Soluzione all'un p. c.—100 mm. + 0°,50.

4° Tanninum laevissimum di Schering (1876) allora una massa spugnosa di magnifico splendore argenteo. Conservato in iscatola di cartone ed ora colorato in giallo:

Soluzione all'un p. c.—100 mm. + 0°,47.

5° Preparato vecchio di tannino di 30 anni fa, colorato in giallo, ancora facilmente solubile, ma lascia indisciolta una quantità piccolissima di acido ellagico.

Soluzione all'un p. c.—100 mm. + 0°,14 (!)

Aggiungo per il confronto:

Osservazione di Günther per 100 mm. + 0°,75.
Glucosio ad un p. c. e per 100 mm. + 0°,53.

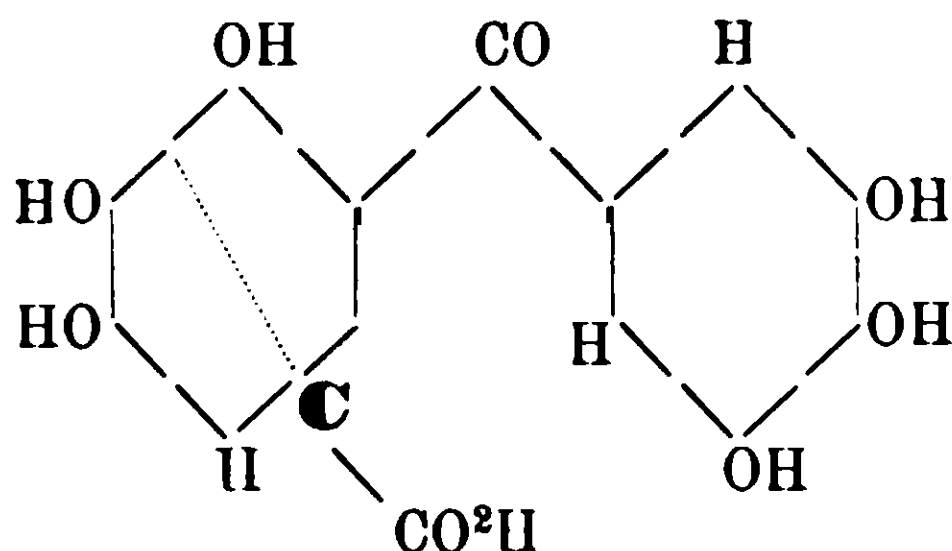
Queste soluzioni, bollite a ricadere con poco acido cloridrico, sino a che il solfato di chinina non desse più reazione, cioè sino alla completa idrolisi in acido gallico, *non mostrava più rotazione alcuna.*

6° Una soluzione al 5 p. c. di acido gallico nell'acqua tiepida, fu per più ore bollita a ricadere coll'acido arsenico, allo scopo della trasformazione in acido tannico. *La soluzione è rimasta perfettamente inattiva.* Esaminata poi la soluzione, si verificava una trasformazione abbastanza completa. Per altro, l'acido tannico artificiale fu trasformato in acido ellagico.

I valori qui osservati per la rotazione sono fra di loro assolutamente e relativamente troppo differenti ed il tenore dei singoli preparati in un acido tannico unico ed omogeneo è troppo poco sicuro, perchè se ne possa dedurre, neanche approssimativamente, il vero potere rotatorio dell'acido tannico. Ne risulta soltanto con sicurezza, che l'acido tannico naturale ordinario è destrogiro, mentre che l'acido artificiale, per quanto eguale in tutte le reazioni chimiche, è otticamente inattivo.

Per l'acido tannico, considerato come acido digallico $2C^7H^6O^5—H^2O$, bisogna dunque trovare una formola di costituzione, che rinchiude

almeno un atomo di carbonio asimmetrico. Mi sono per ora fermato sulla formola :

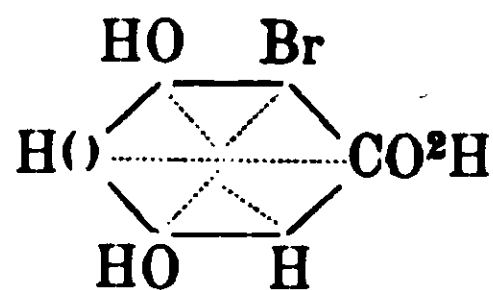
OH CO H
HO OH
HO H OH
C
H OH
CO^2H

nella quale, sulla base dello schema del benzene di Claus, sarebbe da considerarsi come asimmetrico l' atomo di carbonio nella formola particolarmente accennata. Ma che tale asimmetria, basata su un dato schema, sarebbe ammissibile ? Che la concatenazione chetonica più resistente corrisponda alla facile idrolisi dell' acido tannico ? Che si potrà introdurre nell'acido tannico un resto acetile, dopo che C. Boettinger ed io, è vero coll'applicazione dell'anidride acetica sola, non abbiamo potuto introdurre che cinque acetili soltanto ? Che considerazioni stereochimiche sull'orientazione degli ossidrili possano contribuire a spiegare, almeno in parte, le proprietà ottiche ? Che i differenti acidi tannici rinchiudano, oltre ad acido destrogiro, anche quantità variabili di modificazioni racemiche; e che l'acido artificiale, ottenuto dall' acido gallico per mezzo dell'acido arsenico, rappresenti forse una tale modificazione inattiva e scindibile (acido tannoraoemico) ? [1] Visto il portamento chimico perfettamente eguale degli acidi tannici naturale ed artificiale, non trovo sino ad oggi nessun punto d' appoggio per ritenere i due acidi di costituzione chimica differente.

[1] Io una prima breve relazione (Berichte **19**, p. 1691) che io diedi nel 1886 dei lavori di A. Piutti sull'asparagina e l'acido aspartico, io assegnai il nome di *Asparacemsaure* (acido asparacemico) alla modificazione inattiva e scindibile. Per errore fu stampato : *Asparacumsaure* ed i periodici francesi anche *acide asparagénique* e questi errori sono in parte passati nella letteratura. Mi valgo di questa occasione, per richiamare l'attenzione alla voce giusta di *acido asparacemico*, che si riferisce appunto alla sua costituzione racemica. Anche la preparazione di acidi alogenosuccinici rotatorj, ora descritti da P. Walden (Ber, **28**, p. 1287), fece parte del programma allora proposto al Piutti. Ma lasciato questi il mio laboratorio, credeva di dedicare la proficua sua attività ad altri concetti e questa parte interessante del programma rimaneva in asso.

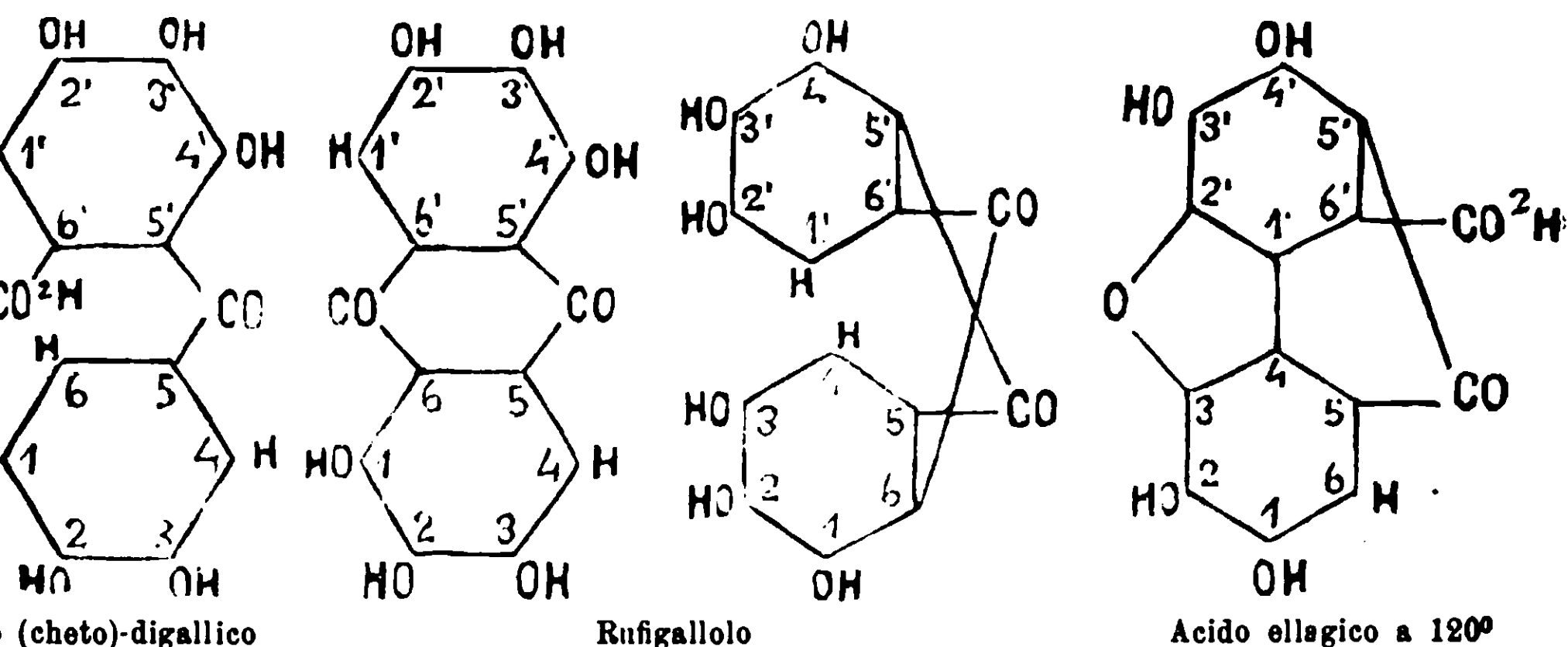
Evidentemente la rotatorietà dell' acido tannico fa nascere una quantità di quesiti, che cercherò a risolvere, almeno in parte, nel corso del prossimo inverno. Si tratta pure delle proprietà ottiche del-

HO Br

l'acido monobromogallico, il quale, colla formola HO ⬡ CO^2H

HO H

e sempre sulla base dello schema di Claus, rinchiuderebbe parimente un atomo di carbonio asimmetrico.

La formola chetonica dell'acido tannico spiega in modo semplicissimo le sue relazioni col *rufigallolo* (esaossiantrachinone); ma uno schema semplice può essere trovato anche per il confronto coll'*acido ellagico*, in quanto che la costituzione di quest'ultimo non lascia ancora delle incertezze :

(cheto)-digallico Rufigallolo Acido ellagico a 120°

Confesso che questa costituzione dell' acido ellagico, disseccato a 120°, non mi soddisfa completamente.

Il suo comportamento parla meno in favore di un carbossile, che non in quello di un legame etereo (—CO—O—). Ma in questo caso esso dovrebbe rinchiudere *cinque* ossidrili. G. Goldschmiedt e R. Jahoda (1), rettificando gli apprezzamenti di Barth e Goldschmiedt (2) degli antichi miei dosamenti di acetile, provano per mezzo dell'analisi dei derivati benzoilati, che i dosamenti di acetile di questi ultimi autori erano in perfetta armonia coi dosamenti miei antichi (3).

(1) Monatshefte **13**, (1892), p. 49.

(2) Berichte chem. Ges. **12**, (1879), p. 1237.

(3) Gazz. chim. III, (1878), p. 882.

che condussero appunto all'ammissione di soli *quattro* acetili. Anche qui ulteriori studj sono necessari.

Riguardo alla introduzione di acetile nell' acido tannico, faccio ancora osservare, che C. Boettinger, tra i numerosi acidi pentacetotannici da esso analizzati (acetile calcolato 40,4 %), ha trovato anche alcuni preparati [1] che contenevano sino al 44 % di acetile, mentre che l' acido esaacetotannico ne richiederebbe il 44,94 %. Ma Boettinger non è del tutto sicuro, se questi preparati erano veramente acidi acetotannici, o piuttosto acido triacetogallico, che rinchiude il 43,6 % di acetile.

Lo stesso Boettinger parla anche di un prodotto dell'azione della fenilidrazina sull'acido tannico, ma egli medesimo propende ad ammettere, che non sia stato altro che fenilidrazide gallica.

Potendosi in seguito confermare la costituzione chetonica per l'acido tannico, spetterebbe di conseguenza una costituzione analoga all'acido diprotocatechico, da me descritto nel 1883 [2] e che è tanto rassomigliante all'acido tannico. Per l' acido diprotocatechico si conosce anche il rufigallolo corrispondente (tetrossiantiachinone), il quale, secondo Noelting e Bourcart [3], sarebbe identico col rufi-opino.

Terminando porgo i miei ringraziamenti allo studente chem. F. Ferrari, che con sommo zelo mi ha ajutato nella determinazione dei valori polariscopici.

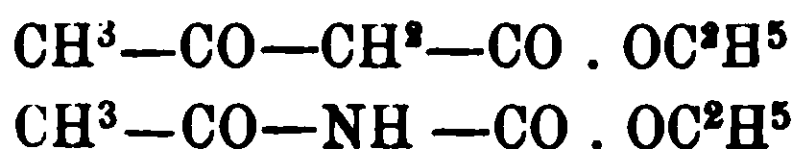
Firenze. Istituto di studj superiori.

Sulla metildiossitriazina (acetoguanamide);

di ADRIANO OSTROGOVICH.

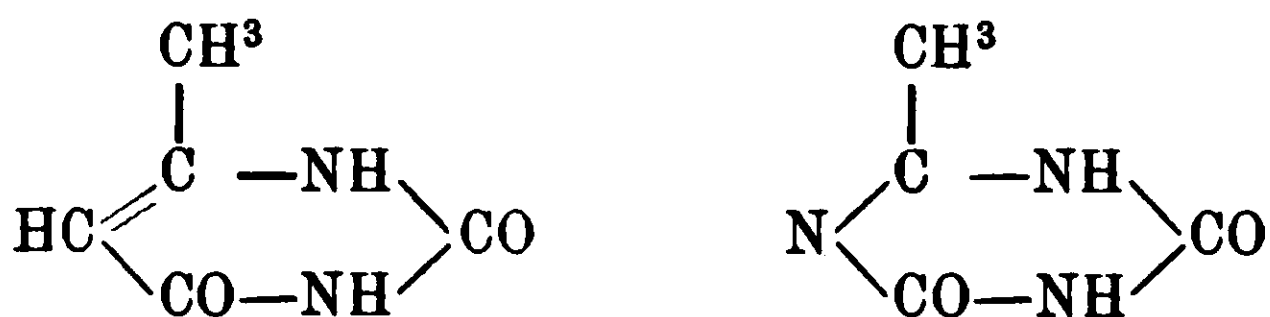
(Giunta il 17 agosto 1895.)

L'analogia di costituzione fra etere acetilacetico e acetiluretane

$$CH^3—CO—CH^2—CO . OC^2H^5$$
$$CH^3—CO—NH—CO . OC^2H^5$$

[1] Berichte 17, (1884), p. 1506.
[2] Gazz. chim. XIII, p. 92.
[3] Bull. soc. chim. 37, (1882), 894.

suggerì all' Andreocci ([1]) di tentare l' azione della fenilidrazina sull'acetiluretane stesso, per arrivare alla sintesi di un fenilmetilpirrazolone in cui in luogo di un metino (CH) vi fosse un atomo di azoto; egli giunse infatti ad ottenere un composto che chiamò fenilmetilpirrodiazolone, e che, per altre sue ricerche, riconobbe essere identico col fenilmetiltriazolone.

In seguito a ciò volli fare agire l' urea sull' acetiluretane, colla speranza di ottenere un risultato analogo ed avere così un metiluracile in cui al posto di un CH vi fosse un N

```
       CH³                      CH³
       |                        |
      C —NH\                   C —NH\
HC<<        >CO           N<         >CO
     \CO—NH/                 \CO—NH/
```

In questo modo avrei trovato un modo semplicissimo di formazione dell'acetoguanamide, composto che Nencki ottenne per azione dell'acido solforico concentrato a 150° sull' acetoguanamina ([2]) e che, per quanto io sappia, non è stata finora ottenuta in altro modo.

La previsione è stata confermata dallo sperimento.

Una mescolanza intima di gr. 6 di acetiluretane e di gr. 2,70 di urea ben secca, (quantità equimolecolari) si scalda a 148-150° in tubo chiuso per circa sei ore. Per raffreddamento si ha una massa vischiosa, di colore giallo-terra, che col riposo si rapprende in parte in minuti cristalli. Aprendo il tubo si osserva un forte sviluppo di gasse e nello stesso tempo si avverte un intenso odore di etere acetico.

Disciolto il composto nell' acqua, si decolora la soluzione con carbone animale; indi si filtra, si evapora il liquido fino a piccolissimo volume e si lascia raffreddare. La sostanza si deposita in aghettini bianchi microscopici, che si raccolgono alla tromba aspirante e si lavano con alcool concentrato. Ottenuti puri, per mezzo di un' altra cristallizzazione dall' acqua e successivo lavaggio con alcool, si carbonizzano a più alta temperatura senza accenno di fusione.

([1]) Gazz. chim. vol. XIX, p. 448.

([2]) M. Nencki, Ber. vol. IX, pag. 234 (1876).

Dalle acque madri alcooliche si può avere un'altra quantità della stessa sostanza, evaporandole a bagno maria e tenendole nel vuoto, sopra acido solforico, per un certo tempo. Se si separano i cristallini, che in questo modo si sono formati, e si sbatte con etere il liquido siropposo che li bagnava, lasciando il tutto in riposo per alcuni giorni, si può avere ancora un' altra piccola quantità della sostanza suddetta, e infine nelle ultime acque madri si trova ordinariamente, ma non sempre, pochi centigrammi di urea, evidentemente sfuggita alla reazione.

Il dosamento dell'azoto, eseguito, ponendo in fondo alla canna una spirale di rame ridotto, condusse il risultato seguente :

Gr. 0,1636 dettero co. 47 di azoto a 23^0,3 e 759 mm. e ridotti a 0^0 e 760 mm. = cc. 43,25 = mgr. 54,066 di azoto.

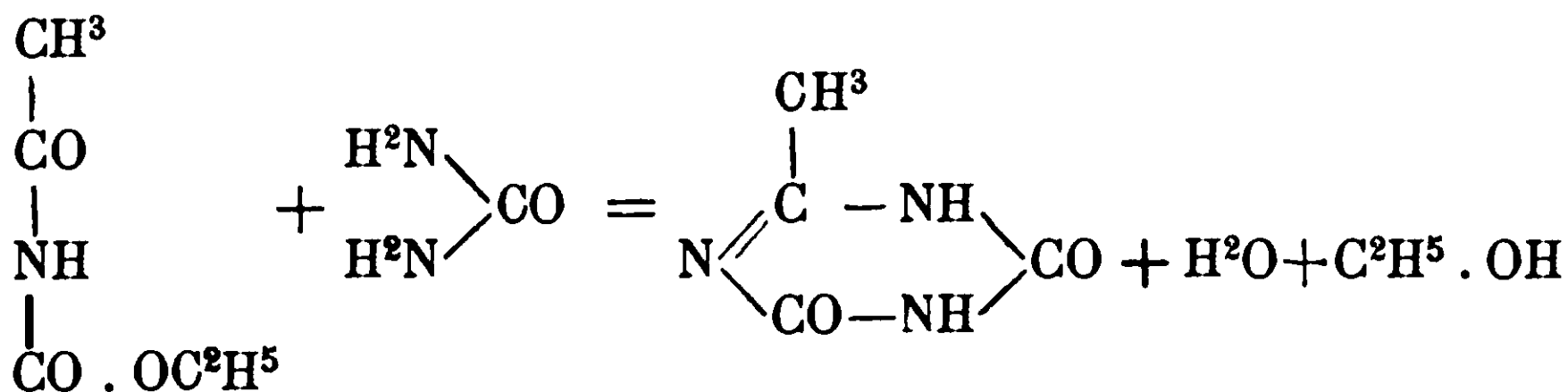
	trovato	calcolato per $C^4H^5N^3O^2$
N %	33,05	33,07

Nella determinazione del carbonio, per avere valori attendibili, è necessario di mescolare, nel tubo, la sostanza con ossido di rame in polvere.

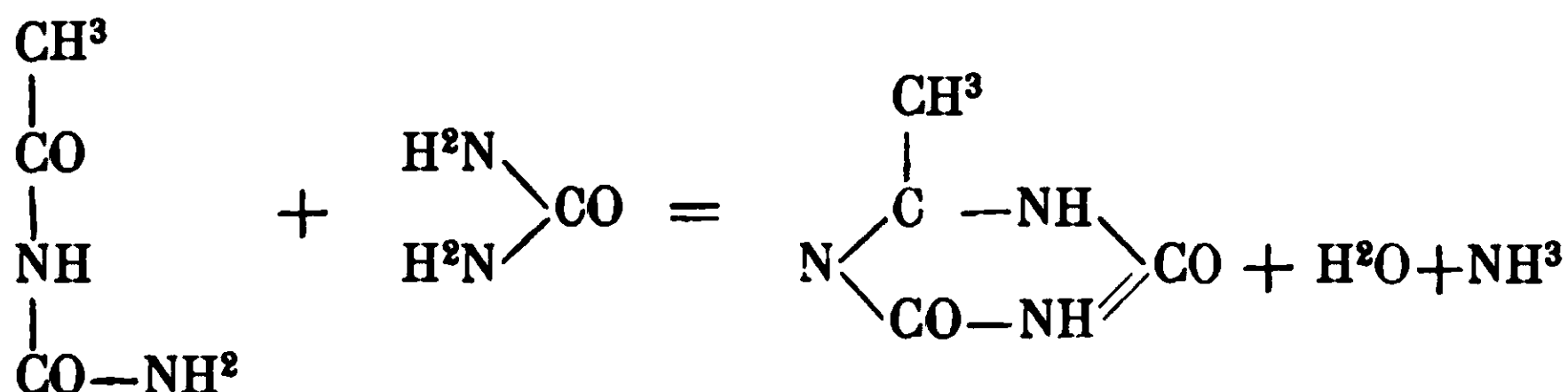
Gr. 0,1779 di sostanza dettero, in questo modo, gr. 0,2461 di anidride carbonirca e gr. 0,0743 di acqua.

	trovato	calcolato per $C^4H^5N^3O^2$
C %	37,73	37,79
H %	4,64	3,93

La reazione è rappresentata dalla seguente equazione :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ NH \\ \vert \\ CO\,.\,OC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} H^2N \diagdown \\ \qquad\quad > CO \\ H^2N \diagup \end{array} = \begin{array}{l} \qquad CH^3 \\ \qquad \vert \\ \quad\ \ C - NH \diagdown \\ N \!\!\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup \\ \diagdown \end{array} \qquad\qquad > CO \\ \quad\ \ CO - NH \diagup \end{array} + H^2O + C^2H^5\,.\,OH$$

La quantità di acetoguanamide, che, secondo quest'equazione, si dovrebbe ottenere da 6 gr. di acetiluretane, è di gr. 5,80; il rendimento reale è invece, di gr. 1,80 circa e cioè il 31 % della quantità calcolata. La perdita è dovuta unicamente alla formazione di etere acetico e delle sostanze gassose più in alto mentovate.

Teoricamente la stessa sostanza si avrebbe dovuto ottenere anche per azione dell'urea sull'acetilurea a seconda dell' equazione :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ NH \\ | \\ CO-NH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} H^2N \\ H^2N \end{matrix}\!\!>\!CO = N\begin{matrix} \diagup C(CH^3)-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}CO + H^2O + NH^3$$

Ma nelle condizioni in cui mi sono posto fino ad ora non sono riuscito ad avere un risultato positivo.

La sostanza, da me ottenuta, è, come dice Nencki, solubilissima nell'acqua; meno nell' alcool, in specie se freddo, ed è affatto insolubile in etere ed in benzina.

Accade talvolta che, fatta la soluzione in alcool bollente, non cristallizzi niente col raffreddamento; ma che per riottenere il composto bisogna evaporare gran parte del solvente.

Si scioglie pure con grande facilità tanto negli alcali che negli acidi.

Se alla soluzione acquosa si aggiunge nitrato di argento, si precipita un sale di argento bianco, fioccoso della composizio[illegible] $C^4H^4N^3O^2 . Ag$.

Trovato Ag % 46,21 Calcolato 46,[illegible]

Aggiungendo invece, dell'acetato basico di piombo si h[illegible] [illegible]le di piombo bianco, prima amorfo, ma che, per agitazion[illegible] [illegible] [illegible]o al liquido, diviene completamente cristallino.

Evaporando la soluzione della metildiossitriazina in aci[illegible] cloridrico di media concentrazione si ottiene il cloridrato, in aghetti bianchi, splendenti.

Gr. 0,0796 di questo cloridrato consumarono cc. 4,9 di $\frac{AgNO^3}{10}$

gr. 0,0174 di cloro.

	trovato	calcolato per $C^4H^5N^3O^2 . HCl$
Cl %	21,85	21,71

Se ad una soluzione acquosa concentrata di questo cloridrato, si aggiunge una soluzione alcoolica pure concentrata, di cloruro

platinico e si fa evaporare nel vuoto sopra acido solforico, si ottiene il cloroplatinato, in rosette di piccoli aghi gialli, identici a quelli descritti da Nencki.

Quando si scalda la sostanza con acido nitrico concentrato, addizionato di qualche goccia d'acqua, si ha sviluppo di vapori, e per raffreddamento cristallizza dell'acido cianurico, che ho riconosciuto alla forma cristallina e identificato mediante le sue reazioni caratteristiche.

Seguendo le prescrizioni del Nencki ho ottenuto pure, dalla mia sostanza, il derivato tribromurato in minutissimi cristalli bianchi, pesanti, che hanno tutte le proprietà di quelli ottenuti da Nencki. Infatti è insolubile in alcool ed in etere; se si tenta di farne la soluzione in acqua bollente, si decompone subito in acido cianurico e bromoformio, riconoscibile facilmente all'odore. In acqua fredda è quasi affatto insolubile.

Mi riserbo di continuare lo studio di questa reazione, adoperando, in luogo dell'urea, la guanidina, e le amidine.

Firenze. Istituto di studj superiori.

Acido cianurico dall'idrossilossamide;

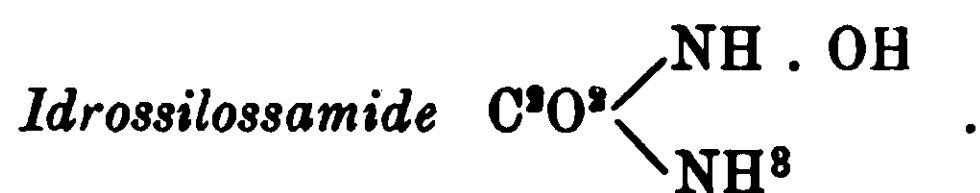
di UGO SCHIFF ed U. MONSACCHI.

(Giunta il 17 agosto 1895).

In una ricerca sulle idrazidi di acidi alifatici mono- e bi-basici, eseguita da Schöfer e Schwan, sotto la direzione di T. Curtius, essi [1] parlano pure dell'ossalmonoidrazide $\begin{matrix} CO-NH \\ | \quad\quad | \\ CO-NH \end{matrix}$, composto che non riuscirono a preparare allo stato di purezza. Sembrava che un tale composto debba formarsi direttamente per eliminazione di acqua dalla idrossilossamide $\begin{matrix} CO.NH.OH \\ | \quad\quad\quad\quad \\ CO.NH.H \end{matrix}$.

(1) Journ. f. prakt. Chem. (II) 51, p. 195.

A. Hantzsch [1] e poi W. Lossen [2] hanno fatto cenno di composti, che possono essere considerati come derivati ammonici della idrossilossamide. A. Hollemann [3], facendo agire l'acido cloridrico sul composto $\begin{matrix} HO.N \\ H^2N \end{matrix} \rangle C-C \langle \begin{matrix} N.OH \\ NH^2 \end{matrix}$, ha ottenuto un composto cristallizzato, fusibile a 158⁰, che egli, a seconda della formola $\begin{matrix} HO.N \\ H^2N \end{matrix} \rangle C-CO^8H$, considera come acido ossimamidossalico, ma che potrebbe benissimo essere anche l'idrossilossamide.

Idrossilossamide $C^2O^2 \langle \begin{matrix} NH.OH \\ NH^8 \end{matrix}$.

A scanso d'incertezza, ci siamo procurati l'ossidrilossamide, saponificando a freddo l'etere amidossalico (ossametano) per mezzo dell'idrossilamina. Ad una soluzione alcoolica di cloridrato d'idrossilamina (2 mol.) abbiamo aggiunto la soluzione alcoolica della quantità calcolata di potassa caustica. Nel liquido, filtrato dal cloruro potassico, si mette l'ossametano (1 mol.), sciolto in poco alcool. Nel corso di due giorni si depone l'idrossilossamide in forma di una massa bianca cristallina. La rendita corrisponde su per giù alla quantità calcolata. Sembra che la decomposizione vada bene soltanto, quando c' è la possibilità della formazione del derivato idrossilaminico della idrossilossamide, composto che poi si dissocia nel seno del liquido medesimo. Le acque madri alcooliche, saturate di acido cloridrico ed evaporate, non danno che cloruro di ammonio, con poco cloridrato d'idrossilamina.

Il composto è poco solubile nell'alcool; si scioglie più facilmente nell'acqua, massime se acidulata. Si scioglie facilmente negli alcali caustici allungati, anche neil' ammoniaca, coi quali pare formare una specie di composti salini. Cristallizzato dall'alcool caldo e fortemente innacquato, si depone in forma di aghetti risplendenti,

[1] Berichte **27**, (1894), p. 808.
[2] l. c. **27**, (1894), p. 1108.
[3] l. c. **27**, (1894) Ref., p. 786.

riuniti a fasci. Più volte cristallizzato il composto, il suo punto di fusione sale da 155° sino a 159°, il quale si mantiene costante.

In due preparati fu dosato l'azoto coi seguenti resultati:

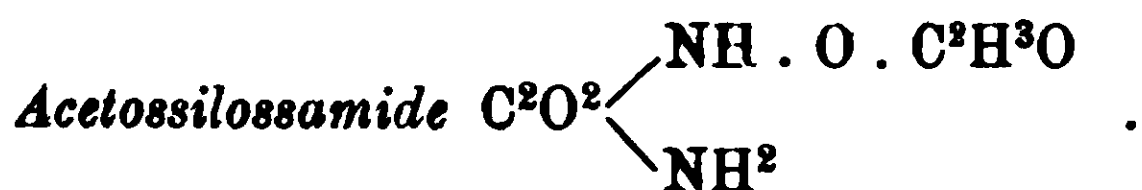
I. gr. 0,1902 davano cc. 43,9 di azoto secco a 10°,7 e 753 mm. = corr. cc. 41,9 = gr. 0,0523 = 27,5 %.

II. gr. 0,1815 davano cc. 41,8 di azoto secco a 9° e 742 mm. = corr. cc. 39,5 = gr. 0,0494 = 27,3 %.

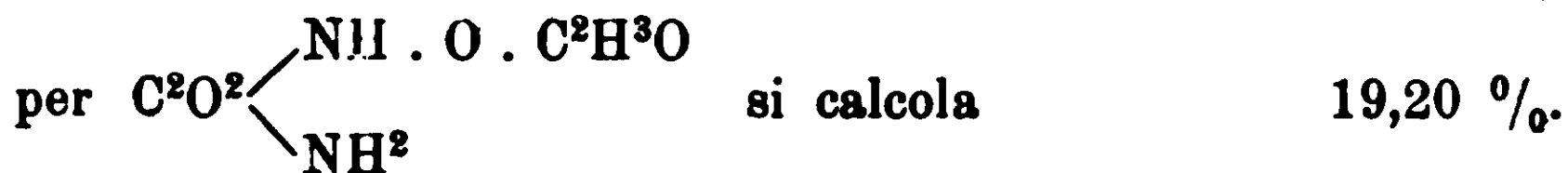
per $C^2O^2\langle^{NH\,.\,OH}_{NH^2}$ si calcola 26,9 %.

Piccole quantità, scaldate sulla lastra di platino, deflagrano. Un mezzo grammo circa, scaldato in istufa sino a 130°, dava una forte esplosione. Perciò l'analisi elementare, più volte tentata, dava valori giusti per l'idrogeno, ma sempre troppo poco carbonio. È esplosivo a caldo anche il derivato argentico, ottenuto per precipitazione col nitrato argentico.

Questo composto è bianco e cristallino, ma all'aria esso annerisce ben presto e rinchiude poi dell'argento metallico. La soluzione acquosa dell'idrossilossamide dà col cloruro ferrico una intensa colorazione rossa. Le proprietà della nostra idrossilossamide sono pressochè quelle del composto sopracitato, ottenuto da Hollemann.

Acetossilossamide $C^2O^2\langle^{NH\,.\,O\,.\,C^2H^3O}_{NH^2}$.

Idrossilossamide. per poco tempo scaldata con una soluzione di anidride acetica nell'acido acetico glaciale, vi si scioglie e col raffreddamento si depone una massa bianca cristallina, che non dà più la colorazione rossa col cloruro ferrico. Il composto è solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nell'acqua calda. Cristallizzato da quest'ultima, si presenta in isquame di splendore madreperlaceo, fusibili a 172–174°. Cristallizzato dall'alcool, si hanno sulle prime aghi fusibili a 164°, i quali, dopo più cristallizzazioni, conducono pure alle squame, fusibili a 172–174°.

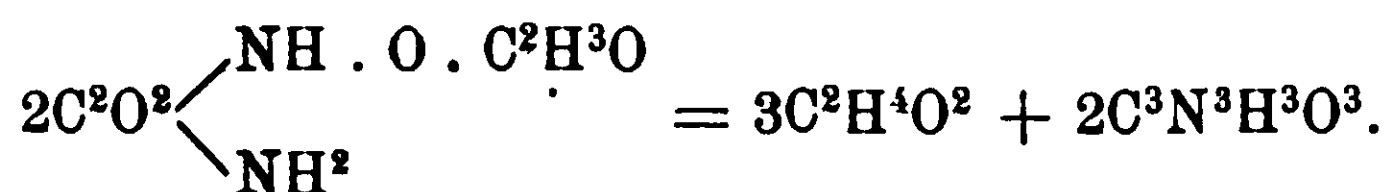
Gr. 0,2100 davano cc. 34,3 di azoto secco a 14°,2 e 753,3 mm. = corr. cc. 32,34 = gr. 0,0404 = 19,24 %.

per $C^2O^2\langle^{NH\,.\,O\,.\,C^2H^3O}_{NH^2}$ si calcola 19,20 %.

Il composto puro, scaldato in istufa a 140°, si altera appena e comincia a decomporsi soltanto sopra 150°.

Il composto leggermente bagnato di anidride acetica, scaldato lentamente tra 100 e 110°, si decompone già a questa temperatura. Il residuo si scioglie appena nell'alcool, difficilmente nell'acqua bollente, di cui si depone in cristalli di aspetto molto differente, che si volatilizzano col riscaldamento senza accenno di fusione.

Si sciolgono invece con facilità negli alcali caustici allungati, anche nell'ammoniaca e da queste soluzioni gli acidi precipitano il composto inalterato, anche se prima si fa bollire la soluzione alcalina. La soluzione ammoniacale, scaldata dopo aggiunta di poco solfato rameico, dà dei cristallini splendenti di colore violetto roseo. Insomma, l'esame più attento di questa sostanza, la dimostrava essere nient'altro che *acido cianurico.*

Quest' acido si forma in quantità notevole e quasi come unico prodotto fisso della trasformazione. In due sperimenti eseguiti quantitativamente se ne ottenne il 50 ed il 53 % della quantità adoperata di acetossilossamide. Se la trasformazione si compie con eliminazione di acido acetico, a seconda dell'equazione :

$$2C^2O^2\begin{cases} NH . O . C^2H^3O \\ NH^2 \end{cases} = 3C^2H^4O^2 + 2C^3N^3H^3O^3.$$

si dovrebbe ottenere il 58,9 % di acido cianurico. Le quantità ottenute rappresentano dunque l' 85 al 90 % della quantità calcolata.

Evidentemente l'acido cianurico non è il prodotto primario della reazione; si formerà piuttosto in seguito alla trasformazione di un qualche termine di passaggio meno stabile, forse dell' ossalmonoidrazide o del suo metamerico, l'acido dicianico.

Facendo agire vari disidratanti sulla idrossilossamide e sul suo derivato acetico, abbiamo fatto non pochi tentativi, per isolare quel termine di passaggio, ma le reazioni ci condussero sempre a corpi sciropposi, che non cristallizzarono neppure dopo lungo tempo. Una volta soltanto, scaldando una mescolanza di idrossilossamide e del suo derivato acetico con poca anidride acetica, abbiamo ottenuto un corpo bianco, cristallino, fusibile a 218°, che forniva dell' acido

cianurico per ulteriore decomposizione. È poco solubile nell'alcool. non rinchiude acetile e non ha azione riducente sui sali ramerici.

La quantità era troppo piccola per l'analisi e, malgrado molti tentativi, non abbiamo potuto riprodurre le condizioni, in cui quel corpo si era formato.

Fenilidrossilossamide $C^2O^2\Big\langle\begin{matrix}NH . OH \\ NH . C^6H^5\end{matrix}$.

Fenilossametano fu trattato con soluzione alcoolica d'idrossilamina nelle condizioni più sopra indicate per la preparazione della idrossilossamide. Cristallizza un composto incoloro, assai poco solubile nell'acqua, ma solubilissimo nell'alcool. Cristallizzato dall'alcool acquoso, si depone in iscagliette, fusibile a 159°, cioè alla stessa temperatura alla quale fonde l'idrossilossamide.

Gr. 0,1714 davano cc. 22,9 di azoto secco a 11°,8 e 749 mm. = corr. cc. 21,6 = gr. 0,0270 = 15,7 %.

per $C^2O^2\Big\langle\begin{matrix}NH . OH \\ NH . C^6H^5\end{matrix}$ si calcola 15,55 % N.

Dà ancora la colorazione rossa col cloruro ferrico, ma meno intensa che non la dà l'idrossilossamide.

Scaldato coll'anidride acetica, fa nascere un derivato acetico cristallizzato, che fonde a 182-183°. Cristallizza bene dall'alcool; nell'acqua è assai poco solubile.

Gr. 0,1280 davano cc. 13,5 di azoto secco a 14°,7 e 755,3 mm. = corr. cc. 12,75 = gr. 0,0159 = 12,45 %.

per $C^2O^2\Big\langle\begin{matrix}NH . O . C^2H^3O \\ NH . C^6H^5\end{matrix}$ si calcola 12,6 %.

Il composto, bagnato di anidride acetica, può essere per più lungo tempo scaldato, senza che si formi un derivato cianurico; il composto non subisce nessuna alterazione.

Firenze. Istituto di studj superiori.

Sugli allumi di sesquiossido di vanadio;

di A. PICCINI.

(*Giunta il 20 agosto 1895*).

PARTE I.

La legge periodica fa prevedere fra il sesquiossido di vanadio e il sesquiossido di cromo analogie più numerose di quelle conosciute finora: e invita quindi ad uno studio più completo dei composti VX^3, specialmente di quelli che si possono aver cristallizzati per via umida. La difficoltà di ottenere, coi soliti modi, soluzioni di sesquiossido di vanadio, la facilità con cui si alterano hanno forse distolto i chimici da questo studio: e può dirsi che, dei composti fluorurati (1) all' infuori, si conosce sull' argomento poco più di qualche tentativo infruttuoso.

A stabilire la funzione dei sesquiossidi si è data e si dà ancora molta importanza alla formazione degli allumi: e mio primo pensiero (2) fu di provare se il solfato di sesquiossido di vanadio potesse, a somiglianza del solfato cromico, combinarsi ai solfati alcalini formando analoghi composti. Nè mi distolse dall'intraprendere tal lavoro il sapere che il Petersen aveva già tentato invano la preparazione degli allumi potassico e ammonico di vanadio (3) nel corso dei suoi pregevoli e lunghi studii su questo elemento. Più fortunato di lui potei ottenerli senza difficoltà e con metodo speditissimo: e potei così anche persuadermi che le soluzioni di sesquiossido di vanadio, quando vengano convenientemente preparate, resistono all' ossidazione assai meglio di quanto generalmente si creda.

In questa prima parte del mio lavoro descriverò gli allumi di ammonio, di rubidio e di cesio, nella seconda quelli di potassio,

(1) Petersen, " Vanadinet og dets naermeste Analoger „; pagg. 27, 66. Copenhagen 1888. Piccini e Giorgis, Gazz. chim. XXII, I, 55.

(2) Ho potuto, nel corso di questi studii, ottenere anche il tricloruro di vanadio cristallizzato con acqua e mi riserbo di descriverlo in altra nota. Per ora dirò soltanto che corrisponde a quello di cromo ed ha la formula $VCl^3 . 6H^2O$.

(3) Petersen, ibid., pag. 26. Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] XL, 62.

di tallio ecc. aggiungendo uno studio comparativo su alcune proprietà di detti allumi — peso specifico, solubilità ecc.

Allume di vanadio e di ammonio, $V^2O^3.3SO^3+(NH^4)^2O.SO^3+24H^2O$.

Per preparare questo composto sono partito dal metavanadato ammonico (NH^4VO^2). Per ridurre il navadio dalla forma VX^5 alla forma VX^3 mi son servito del polo negativo di una pila debole, ma costante, impiegando l'apparecchio semplicissimo, con cui avevo ottenuti i fluotitaniti (1), i fluovanaditi e gl'ipofluossivanadati (2). L'uso dei metodi elettrolitici, che più tardi nelle mani del Marshall han dato così bei risultati (allumi di cobalto, persolfati) presenta il vantaggio di rendere più facili le preparazioni e di fornire prodotti più puri. La riduzione del metavanadato si fa in soluzione solforica; ma prima di praticare l'elettrolisi è bene trasformare il pentossido di vanadio in biossido. A tale scopo si impasta un certo peso (5-10 gr.) di puro metavanadato ammonico con acido solforico ($3H^2SO^4 : 2NH^4VO^3$), si tratta con 100 cc. di soluzione satura di anidride solforosa e si agita di quando in quando. Allorchè la sostanza è quasi tutta disciolta si scalda a bagno maria la soluzione fino a scacciare interamente l'anidride solforosa, si riporta con acqua al primitivo volume il liquido, ora diventanto azzurro, si filtra e si riduce col polo negativo della pila. Quando il colore azzurro è scomparso per dar luogo al verde puro, ossia il biossido di vanadio si è trasformato completamente in sesquiossido (ciò che ha luogo in 30-40 ore impiegando 10 elementi della così detta *pila italiana*, montati in tensione) si filtra di nuovo il liquido e si fa cristallizzare nel vuoto : se la stagione è calda val meglio far cristallizzare all'aria libera, altrimenti si ottengono spesso delle soluzioni soprasature.

Il dottor Bartalini, che ha avuto la compiacenza di studiare questi cristalli e quelli degli altri allumi di vanadio li descrive così:

Sistema cristallino: monometrico. Emiedria pirotoedrica (classe 30ª o diacisdodecaedrica del sistema cubico).

Forme osservate : $\{111\}$, $\{100\}$, $\pi\{210\}$.

(1) R. Accademia dei Lincei, Rendiconti, 1885

(2) Gazz. chim. XXII, I, 62.

Cristalli di color rosso violetto (color vinato) meno intenso del corrispondente allume cromico; trasparenti; lucentezza vitreo-resinosa sulle fratture. Dimensioni 1-9 mm. Tutte le facce sono più o meno appannate e però forniscono solo misure approssimative. Le forme {111} e {100} sono egualmente sviluppate: le facce π{210} sono sempre assai piccole, ma assai piane e lucenti, tanto che forniscono misure abbastanza precise. (Il corrispondente allume di cromo, fatto cristallizzare nelle stesse condizioni, presenta le forme {111} e subordinata {100} ma non π{210}).

Angoli	Trovato			Calcolato
	Limiti	Media	n	
(100) : (001)	90°, 1'—90°,38'	90°,21'	6	90°, 0'
(111) : (1̄11)	70 ,25 —70 ,55	70 ,40	2	70 ,31
(100) : (210)	26 ,12 —26 ,40	26 ,25	5	26 ,34

Nessuna sfaldatura. Frattura concoide. Lamine parallele a (100) (001) (010) (111) del medesimo cristallo si mostrano monorifrangenti in quasi tutti i punti delle sezioni osservate.

Questo allume è solubilissimo nell'acqua, più assai del corrispondente di cromo; perciò non si può aver cristallizzato se non dalle sue soluzioni concentratissime. Le sue soluzioni concentrate sono di color verde di cromo; diluite, cambiano di colore e, a seconda della quantità di acqua che si aggiunge, divengono prima giallo brune verdastre, poi giallo brune e finalmente giallo chiare. Le soluzioni gialle o giallo brune divengono verdi per l' aggiunta di acido solforico o cloridrico: comparisce allora anche una sfumatura di azzurro dovuta ad una limitata trasformazione del sesquiossido di vanadio in biossido, operata dall'ossigeno atmosferico. I cristalli di questo allume si vanno appannando in presenza dell'aria e, col tempo, si ricoprono di un sottile strato verdastro, dovuto probabilmente allo sfiorire del sale; nello spazio di 24 ore non subiscono però alcun cambiamento di peso, neppure quando vengono esposti all'aria in polvere finissima. Conservati sull'acido solforico persero in un mese alla temperatura di 25-30° circa gli $^{8}/_{9}$ dell'acqua che contenevano, diventando verdi ma rimanendo solubili nell'acqua; a 50° circa si fondono nella loro acqua di cristallizzazione dando un liquido verde, che si rapprende in una massa, verde in prin-

cipio e poi violetto; a 100° perdono molto di peso, dapprincipio rapidamente, poi sempre più lentamente: in 43 ore la perdita si elevò al 38,6 %, mentre il totale dell'acqua è 45,28 % [1]. A 230° divengono rapidamente anidri e si colorano in verde giallastro; allora non si sciolgono più nell'acqua: in presenza dell'aria la soluzione ha luogo con la massima lentezza, ma perchè viene assorbito l'ossigeno, tanto è vero che il liquido è azzurro. (L'allume ammoniacale di cromo completamente deacquificato continua invece a sciogliersi nell'acqua, dando un liquido verde che poi diviene violetto). Al di sopra di 300° l'allume ammoniacale di vanadio si scompone profondamente; calcinato in presenza dell'aria spande fumi e dà in principio un residuo azzurro celeste, che poi si fonde in un liquido giallo formato da anidride vanadica.

L'analisi quantitativa di questo allume fu fatta completa. L'acqua si determinò per perdita di peso a 230°; l'ammoniaca, scacciandola con la potassa e raccogliendola nell'acido solforico N, di cui si rideterminava il titolo dopo l'esperienza; l'acido solforico mediante il cloruro di bario, ponendo la massima cura di privare, per mezzo dell'acido cloridrico, il solfato di bario delle piccole quantità di vanadio, che vi aderiscono tenacemente. In quanto al vanadio fu preferito, anche per gli altri allumi, il metodo volumetrico col permanganato potassico, che ebbi in altra occasione a riconoscere molto adatto [2] e offre il vantaggio di dare non solo la quantità di vanadio, contenuto nel composto, ma anche la forma in cui vi si ritrova. È noto infatti che le soluzioni acide degli ossidi inferiori di vanadio, dopo trattamento con permanganato potassico, contengono acido vanadico: ed è evidente che la quantità di permanganato necessaria a trasformare in acido vanadico un dato

(1) Qui giova correggere un'inesattezza riguardo all'allume di cromo, per il quale si è detto (Gmelin-Kraut, Handbucb d. Chemie II (2), 332) che a 100° perde 18 molecole di acqua. Mi sono preparato dell'allume ammoniacale di cromo purissimo, che a 310° perdeva 45,17 % di acqua (calcolato 45,14 %). L'ho scaldato nella stessa stufa ad acqua bollente che mi ha servito per gli allumi di vanadio e ho constatato che anche esso perde *successivamente* la sua acqua: in 17 ore la perdita è arrivata al 39,8 %—vale a dire circa 21 molecole di acqua; maggiore sarebbe stata continuando il riscaldamento. L'allume ammoniacale di vanadio non si comporta dunque diversamente da quello di cromo; nè per l'uno nè per l'altro la perdita dell'acqua si arresta, a 100°, a un limite determinato.

(2) Piccini e Giorgis, Gazz. chim. XXII, I, 59.

peso di vanadio, allo stato di sesquiossido, è doppia di quella richiesta a trasformare in acido vanadico la stessa quantità di vanadio, allo stato di biossido. Ciò premesso, ecco come si operava un dato peso di sostanza veniva sciolto in acido solforico bollente al 10 % e trattato rapidamente con soluzione $\frac{N}{10}$ permanganato potassico finchè compariva il color roseo : si aggiungeva allora acido solforoso in eccesso e si riscaldava a bagno maria finchè l'odore non ne fosse del tutto scomparso, e nel liquido caldo, azzurro, contenente biossido di vanadio, si versava il permanganato fino a colorazione rosea. Il numero dei centimetri cubici impiegati nella seconda esperienza era la metà di quelli impiegati nella prima, ciò che dimostra che il vanadio nel nostro composto si trova nella forma VX^3.

Ecco i resultati delle analisi, eseguite su prodotti ottenuti da cristallizzazioni diverse :

I. gr. 0,8194 di sostanza decolorarono *a*) cc. 34,6 di permanganato $\frac{N}{10}$ e ridotti con SO^2 ne decolorarono *b*) cc. 17,4.

II. gr. 0,8613 di sostanza decolorarono *a*) cc. 36,6 di permanganato $\frac{N}{10}$ e ridotti con SO^2 ne decolorarono *b*) cc. 18,3

III. gr. 0,9712 di sostanza dettero gr. 0,9523 di solfato di bario.

IV. gr. 0,9622 dettero tanta ammoniaca quanta se ne trova in cc. 39,3 di ammoniaca $\frac{N}{20}$.

V. gr. 0,9822 persero a 230° gr. 0,4446 di acqua.

Donde si rileva :

	calcolato		trovato				
			I.	II.	III.	IV.	V.
V^2O^3	150	15,72	*a*) 15,83 *b*) 15,92	15,93	—	—	—
$4SO^3$	320	33,54	—	—	33,66	—	—
$(NH^4)^2O$	52	5,46	—	—	—	5,31	—
$24H^2O$	432	45,28	—	—	—	—	45,26
	954	100,00					

Tentativo per preparare
l' allume di vanadio e di idrossilammina.

Essendo così facilmente riuscito l'allume di ammonio volli tentare quello d'idrossilammina. A tale scopo preparai dell' anidride vanadica calcinando leggermente il metavanadato ammonico puro, la trattai con acqua acidulata con acido solforico nel rapporto $V : SO^3$ e compiei la soluzione aggiungendo acido solforoso e scaldando a bagno maria. La soluzione azzurra, da cui era stata scacciata tutta l'anidride solforosa, fu filtrata e ridotta col polo negativo della pila. Si ottenne così un liquido di colore verde cromo, contenente il solfato di sesquiossido di vanadio : a questo si aggiunse la quantità calcolata di solfato d'idrossilammina, preparato trattando il cloridrato con acido solforico.

Dopo pochi istanti il liquido verde diventò azzurro : ciò che indicava essere stato il sesquiossido di vanadio convertito dall' idrossilammina in biossido. Ripetei l' esperienza ed ebbi identico risultato : l' idrossilammina quindi agisce, in questo caso, come ossidante : il suo allume di vanadio non può ottenersi. Il liquido azzurro; ottenuto col solfato d'idrossilammina, diventa verde quando si riduce col polo negativo della pila e, per svaporamento, dall'allume ammoniacale di vanadio. Infatti gr. 0,5003 della sostanza così ottenuta decolorarono cc. 20,9 di permanganato $\frac{N}{10}$; cifra che conduce al 15,66 % di V^2O^3 (calc. 15,72).

Ho voluto studiare quantitativamente questa reazione e a tale scopo ho fatto agire a molecole eguali l'idrossilammina (sotto ferma di solfato) col sesquiossido di vanadio (sotto forma di allume ammoniacale). Gr. 0,0972 di solfato d'idrossilammina, purificato con ripetute cristallizzazioni, si sciolsero, insieme a gr. 1,1308 di allume ammoniacale di vanadio, in 10 cc. di acqua contenente 1 grammo di acido solforico e si scaldò per mezz'ora a bagno maria : si ottenne così un liquido azzurro che ridusse cc. 23,9 di permanganato $\frac{N}{10}$ — cifra che conduce ad ammettere nell'allume ammoniacale di vanadio 15,85 % di V^2O^3 (calc. 15,72). Ora se si riflette che il nostro calcolo è stato fatto sull'ipotesi che tutto il vanadio sia stato ridotto dall'idrossilammina alla forma del biossido; e che

tanto il sesquiossido di vanadio quanto l' idrossilammina riducono il permanganato potassico, si può coucludere che la reazione fra le due sostanze è stata completa e può esprimersi con l'equazione:

$$V^2O^3 + NH^3O = V^2O^4 + NH^3.$$

Del resto il sesquiossido di vanadio non è il solo ad essere *ossidato* dall' idrossilammina; ho potuto verificare che anche i sesquiossidi di titanio e di molibdeno sono da essa convertiti nei rispettivi biossidi. Anzi, siccome credo che tali reazioni di *ossidazione* per l'idrossilammina non siano conosciute, mi riserbo di farne in seguito lo studio, esperimentando ad uno ad uno tutti quegli ossidi inferiori, che per le proprietà riducenti la vincono sull'idrossilammina.

Allume di vanadio e di rubidio, $V^2O^3.3SO^3+Rb^2O.SO^3+24H^2O$.

Per preparare questo composto si trattò l'anidride vanadica con acqua contenente acido solforico nel rapporto V : SO^3 e si compí la soluzione a bagno maria, mediante l' anidride solforosa: al liquido azzurro filtrato si aggiunse la quantità calcolata di solfato di rubidio. Per riduzione col polo negativo della pila il liquido diventò verde e dette facilmente dei cristalli, sui quali il dottor Bartalini mi comunica quanto segue:

Sistema cristallino-monometrico, emiedria piritoedrica (classe 30ª o classe diacisdodecaedrica del sistema cubico).

Forme osservate: {111}, {100}, π{210}.

Cristalli di colore violetto bluastro, trasparenti. Dimensioni 1-2 mm. Facce assai piane e lucenti. Forma predominante {111}; le {100}, π{210} poco sviluppate, ma sempre presenti:

Angoli	Misurati Limiti	Media	n	Calcolati
(100) : (001)	89°,51′—90°,59′	90°,45′	5	90°, 0′
(111) : ($\bar{1}$11)	80 ,16 —70 ,43	70 ,31	11	70 ,31
(100) : (210)	26 ,13 —26 ,37	26 ,28	7	26 ,44

Nessuna sfaldatura. Frattura concoide; lucentezza vitrea. All'or-

toscopio si mostrano monorifrangenti in quasi tutti i punti delle sezioni osservate.

L'allume di rubidio è molto meno solubile di quello di ammonio; le soluzioni concentrate sono verdi, quelle diluite sono gialle o giallo brune e divengono verdi soltanto per l'aggiunta di acidi. Mentre le acque madri dell'allume di ammonio si conservano perfettamente verdi in presenza dell'aria, anche quando sono ridotte a piccolissimo volume e a consistenza di siroppo, le acque madri dell'allume di rubidio facilmente divengono azzurre. Sembrerebbe quindi che il solfato di ammonio conferisse al solfato di sesquiossido di vanadio maggiore stabilità del solfato di rubidio. L'allume di rubidio si altera superficialmente all'aria un po' meno di quello di ammonio e, nel corso di 24 ore, non subisce il minimo cambiamento di peso. A 100° perde acqua successivamente e diventa verde giallastro; a 230° è anidro. Al di sopra di 300° subisce una scomposizionc profonda. Quando è divenuto anidro ha perduto la proprietà di sciogliersi nell'acqua. L'analisi quantitativa fu limitata al vanadio ed all'acqua, sembrandomi sufficienti questi due dati a stabilirne la purezza: sulla natura del composto il modo di origine, le proprietà fisiche e geometriche e le reazioni non permettono alcun dubbio.

I. gr. 0,5652 decolorarono *a*) cc. 20,2 di permanganato $\frac{N}{10}$ e, dopo riduzione con anidride solforosa, decolorarono *b*) cc. 10,25 della stessa soluzione.

II. gr. 0,5562 perdettero a 230° gr. 0,2214.

Donde si ricava:

	calcolato		trovato		
			I.		II.
V^2O^2	150	13,78	*a*) 13,40	*b*) 13,60	—
$4SO^3$	320	29,41	—		—
Rb^2O	186	17,10	—		—
$24H^2O$	432	39,71	—		39,80
	1088	100,00			

Allume di vanadio e di cesio, $V^2O^3 . 3SO^3 + Cs^2O . SO^3 + 24H^2O$.

Si ottiene in modo affatto simile a quello di rubidio; basta di sostituire al solfato di rubidio il solfato di cesio:

Sistema cristallino — monometrico. Emiedrica piritoedrica (classe 30ª o classe diacisdodecaedrica del sistema cubico).

Forme osservate: {111} , π{210} , {100}.

Cristalli di color rosso rubino-balascio e ametistino, trasparenti o subtrasparenti, molto fragili. Dimensioni 1-2 mm. Facce piane e lucenti. Forma predominante {111}; le facce di π{210} sono piccole, ma sempre presenti, quelle di {100} sono piccolissime e in alcuni cristalli mancano.

Angoli	Misurati Limiti	Misurati Media	Calcolati
(111) : (1̄11)	70°, 3′—70°,43′	70°,27′	70°,31′
(100) : (210)	26 ,34 —26 ,39	26 ,36	26 ,34

Nessuna sfaldatura. Frattura concoide, lucentezza vitreo metallica. All' ortoscopio monorifrangenti in quasi tutti i punti delle sezioni osservate.

L'allume di cesio è pochissimo solubile nell'acqua fredda, sì che la maggior parte si depone nel recipiente di platino, in cui si fa la riduzione con la pila; a caldo si scioglie molto di più e dalla soluzione satura bollente si depone in abbondanza col raffreddamento; ciò che rende facilissima la purificazione di questo composto. Le soluzioni fatte a freddo, se non si acidificano, non sono mai verdi, ma gialle o giallo brune; la quantità di sostanza che si scioglie è troppo piccola per dare un liquido verde. I cristalli di allume di cesio sono poco alterabili all' aria; a 100° perdono successivamente l'acqua e a 230° divengono anidri, assumendo un colore verde pistacchio; al di sopra di 300° subiscono una scomposizione profonda.

I. gr. 1,0599 decolorarono *a*) cc. 35,3 di permanganato $\frac{N}{10}$ e dopo riduzione con anidride solforosa ne decolorarono *b*) cc. 17,9.

II. gr. 0,7401 perdettero a 230° gr. 0,2690.

III. gr. 0,4944 perdettero gr. 0,1805.

Donde si ricava :

	calcolato		trovato			
			I.		II.	III.
V^2O^3	150	12,68	*a*) 12,49	*b*) 12,64	—	—
$4SO^3$	320	27,05	—		—	—
Cs^2O	281	23,76	—		—	—
$24H^2O$	432	36,51	—		36,35	36,50
	1183	100,00				

È a notarsi, per le determinazioni di vanadio in questo e negli altri allumi, che le cifre segnate con *a*) sono, in generale, un poco più piccole delle altre segnate con *b*) a causa di una leggera ossidazione che ha luogo nel brevissimo tempo che dura l' analisi. Le cifre segnate con *b*) sono, naturalmente, quelle ohe indicano con maggiore precisione il contenuto in vanadio (1).

Firenze. Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto Superiore.

(1) Ho tentato anche di ottenere gli allumi di sesquiosside di titanio. La loro preparazione è assai più difficile di quelli di sesquiossido di vanadio. Ho già avuto però segni sicuri della loro esistenza, ma ho potuto ottenere finora solo quello di rubidio.

Acido santonico e suoi derivati;

di LUIGI FRANCESCONI.

(*Giunta il 1 agosto 1895*).

Mentre continuo lo studio del prodotto di ossidazione dell'acido santonico ([1]) e di quei derivati che da esso si ottengono per azione degli alcali caustici ad elevate temperature, ho creduto anche opportuno di esaminare il comportamento, e di mettere in evidenza le relazioni reciproche delle altre interessanti sostanze, che più o meno direttamente dall'acido santonico derivano.

Molte di queste furono trovate dal Prof. Cannizzaro, altre dal medesimo in collaborazione con i signori Sestini, Carnelutti, Valenti ed Amato, alcune da me in questa nuova indagine fatta allo scopo di desumere dalle variazioni del loro comportamento chimico, l'interpretazione della origine di esse, e la loro relazione reciproca.

Ho scelto i seguenti prodotti per la intima relazione che hanno con l'acido santonico:

Acido metasantonico.
Acido isosantonico.
Acido parasantonico.
Metasantonina.
Santonide.
Parasantonide.

Azione dell'anidride acetica sull'acido santonico.

Lo studio dei composti che si ottengono per l'azione dell'anidride acetica sull' acido santonico, fu già iniziato dal Prof. Cannizzaro, ed i risultati ottenuti furono annunciati in una nota nella mia memoria : Ricerche sull' acido santonico ([2]). Autorizzato dal Prof. Cannizzaro e per consiglio del medesimo io l'ho continuato ed esteso a tutti i derivati dell' acido santonico, sembrandomi questo studio del massimo interesse per l'indagine della loro costituzione.

([1]) Gazz. chim. ital. vol. XXIII, II, pag. 457.
([2]) Gazz. chim. ital. vol. XXII, I, pag. 181.

Composto mono-acetil-santonico. — L' acido santonico si riscalda per 6 o 7 ore a ricadere con circa 10 volte il suo peso di anidride acetica; si distilla quindi l'anidride nel vuoto, si riprende il residuo con acqua alcalina per carbonato sodico e si estrae con etere.

Distillando l' etere si ha un residuo giallo vischioso, dal quale continuamente si va separando una sostanza bianca cristallina. — Questa si raccoglie su filtro, si lava ripetutamente con etere e si cristallizza sciogliendola in anidride acetica a caldo, e aggiungendovi 8 o 10 volumi di etere.

È insolubile nei carbonati alcalini, è stabile all'azione dell'acqua bollente, cristallizza inalterata per raffreddamento da una soluzione idroalcoolica in lunghi aghi e fonde a 197-198°. È quasi insolubile nell'etere a freddo, più a caldo; è discretamente solubile nell'alcool e nell'anidride acetica.

All'analisi ha dato i risultati seguenti :

Sostanza : gr· 0,2192 CO^2 = 0,5334; H^2O = 0,1445.

	calcolato per $C^{15}H^{19}O^3-O-COCH^3$	trovato
C	66,66	66,36
H	7,18	7,32
O	26,16	—
	100,00	

Si scioglie in una soluzione idro-alcoolica di potassa caustica colorandola immediatamente in giallo ; svaporando l' alcool ed acidificando con acido cloridrico, si precipita l'acido santonico identificato ai suoi caratteri fisici ed a quelli del suo etere etilico (fus. a 95°).

Si ottiene pure il medesimo composto monoacetilico, riscaldando la soluzione di acido acetico nell' anidride acetica in tubo chiuso a 180-200°.

L'etere etilsantonico nelle suddette condizioni, dà una sostanza vischiosa dalla quale coi carbonati alcalini in soluzione idroalcoolica si ottiene inalterato.

Composto biacetil-metasantonico.—Riscaldando a ricadere per 6 o 7 ore 25 gr. di acido santonico con 100 cc. di anidride acetica e 50 gr. di acetato sodico, ed operando come sopra si ottiene una materia

vischiosa, dalla quale si va pure continuamente separando della sostanza cristallina.

È anche questa pochissimo solubile nell'etere, discretamente solubile nell'alcool e nell'anidride acetica; cristallizza per raffreddamento da una soluzione idroalcoolica in aghi lucenti e fonde a 207°.

È insolubile nei carbonati alcalini, resiste all'azione dell'acqua bollente.

Le due analisi seguenti si fecero: una sulla sostanza cristallizzata da un miscuglio di anidride acetica ed etere, e l'altra dall'acqua alcoolica:

Sostanza: gr. 0,2081 $CO^2 = 0,4983$; $H^2O = 0,1328$.
" " 0,2386 0,5720 0,1550.

E calcolando per un composto biacetilico $C^{15}H^{18}O^4 \left\langle \begin{matrix} CO.CH^3 \\ CO.CH^3 \end{matrix} \right.$ si ha:

	calcolato	trovato	
C	65,54	65,30	65,38
H	6,89	7,09	7,21
O	27,57	—	—
	100,00		

Si saponifica con potassa alcoolica, e dalla soluzione alcalina, dopo avere eliminato l'alcool, si precipita con acido cloridrico l'acido *metasantonico*, identificato colle sue proprietà e con quelle del suo etere metilico (fus. a 101°).

È questo dunque un composto corrispondente all'acido metasantonico, ed in tale reazione è avvenuta la trasformazione dell'acido santonico nell'acido metasantonico.

Il biacetil-metasantonico riscaldato per parecchio tempo in soluzione alcoolica con il peso triplo di cloridrato di idrossilammina e carbonato calcico, non ci si combina e si riottiene inalterato insieme con piccola quantità di materia vischiosa.

Il monoacetil-santonico nelle identiche condizioni si riottiene pure inalterato.

Metasantonina.

La metasantonina si ottenne la prima volta da Valente [1] sciogliendo l'acido santonico nell'acido solforico concentrato, e riscaldando per qualche tempo a bagno maria: fu dal medesimo chiamata *isosantonina*.

Siccome per l' azione degli alcali dà acido metasantonico e si ottiene anche da questo con l'acido solforico concentrato, dovendosi considerare come sua anidride, credo più opportuno chiamarla *metasantonina*. Di tutte le anidridi derivanti dall'acido santonico, essa è quella che più rassomiglia alla santonina.

Nel prepararla col metodo di Valente, trovai conveniente diminuire la quantità di acido solforico e la durata del riscaldamento; però anche iu tale caso la quantità di metasantonina che si ottiene non supera il 20 $^0/_0$ dell'acido impiegato; ma l' acido che rimane inalterato può servire per altre operazioni.

La metasantonina purissima, cristallizzata ripetutamente dall'alcool e dall'etere fonde a 137-138^0; è insolubile nei carbonati alcalini bollenti; si scioglie negli idrati di sodio e di bario e da queste soluzioni con gli acidi si precipita l'acido *metasantonico*.

La metasantonina si scioglie facilmente nell'acido cloridrico fumante, e per riscaldamento della soluzione si separa un olio più pesante che per raffreddamento torna a scomparire.

Nel dubbio che l'olio fosse un composto di trasformazione o di addizione con l'acido cloridrico l'ho separato con un imbuto a rubinetto dalla soluzione cloridrica bollente. Col raffreddando si rapprese in una massa cristallina, che asciugai rapidamente tra carta e gettai nell'acqua nella quale mediante leggero riscaldamento, si disciolse e per raffreddamento cristallizzò in lunghi aghi la metasantonina.

Neil' acqua trovai solo una piccola quantità di acido cloridrico.

calcoalto per $C^{15}H^{18}O^3HCl$	trovato
12,5	1,25

tanto che si può ammettere che la metasantonina si separi inalterata dall'acido cloridrico fumante.

[1] Atti della R. Acc. dei Lincei. Serie terza. Transunti. Voi. III, pag. 242.

Metasantoninossima.

La metasantonina in soluzione alcoolica con cloridrato di idrossilammina e carbonato calcico, dà la corrispondente ossima. La reazione avviene in tre ore, a bagno maria e colle seguenti quantità :

Grammi 25 di metasantonina, 12,5 di cloridrato di idrossilammina, 12,5 di carbonato di calcio, 500 cc. di alcool e 50 di acqua. Si concentra poi la soluzione a metà e si versa in 4 o 5 volami di acqua bollente : per raffreddamento si separa l' ossima cristallizzata in lunghi aghi. Da 25 grammi di metasantonina si ottengono 32 gr. di ossima.

La metasantoninossima è insolubile nell' acqua fredda, alquanto nell'acqua bollente, discretamente nell'alcool e pochissimo nell'etere. Si scioglie nei carbonati alcalini a caldo e ne cristallizza per raffreddamento inalterata. Cristallizza dall' acqua alcoolica con una molecola di acqua, che perde lentamente sull'acido solforico, e rapidamente a 100°. Fonde imbrunendo a 220°.

Determinando l' azoto sulla sostanza seccata a 100° si è avuto per gr. 0,3081 di sostanza :

N = cc. 14,5 alla T = 18° ed H = 757 mm.

Da cui per $C^{15}H^{18}O^{2}$: NOH,

	calcolato	trovato
N	5,36	5,45

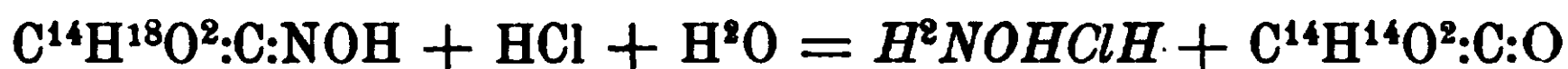
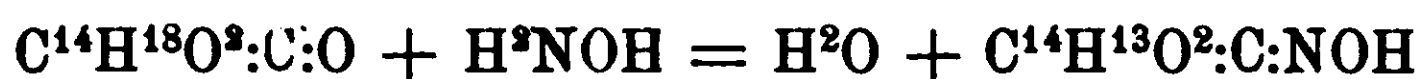
Devia a sinistra il piano della luce polarizzata, più energicamente della metasantonina.

In soluzione alcoolica per una concentrazione di 1,6776 si è avuto:

$$[\alpha]_D^{25^\circ} = -377.$$

La metasantoninossima è facilmente solubile negli acidi cloridrico ed acetico concentrati o diluiti : e si depone inalterata da queste soluzioni anche dopo un giorno aggiungendo acqua, però riscaldando per qualche minuto la sua soluzione nell' acido cloridrico diluito si decompone, e per raffreddamento della soluzione cristallizza la metasantonina, mentre il liquido riduce energicamente il reattivo del Trommer.

Le reazioni che hanno luogo nella formazione e decomposizione della suddetta ossima sono le seguenti:

$$C^{14}H^{18}O^{2}:C:O + H^{2}NOH = H^{2}O + C^{14}H^{13}O^{2}:C:NOH$$
$$C^{14}H^{18}O^{2}:C:NOH + HCl + H^{2}O = \mathit{H^{2}NOHClH} + C^{14}H^{14}O^{2}:C:O$$

Idrometasantonina. — La metasantoninossima, si riduce facilmente a freddo con acido cloridrico e polvere di zinco. Si sciolgono gr. 3 di ossima in 125 cc. di acido cloridrico fumante, si aggiungono, raffreddando contemporaneamente, 150 cc. di acqua, ed a poco a poco gr. 10 di polvere di zinco. Dopo un giorno lo zinco è quasi tutto consumato; si filtra, si diluisce la soluzione con acqua e si riscalda per mezz' ora circa all' ebollizione. Per raffreddamento si separa una parte della sostanza in cristallini; il resto si estrae dalle acque, agitandole ripetutamente con etere.

Questa sostanza è insolubile nell'acqua e nei carbonati alcalini; pochissimo solubile nell' etere; molto più nell' alcool e nell' acido acetico dai quali cristallizza in aghetti brillanti, fusibili a 181-182°. Non contiene azoto.

Sostanza : gr. 0,2433 CO^{2} = 0,6451 $H^{2}O$ = 0,1806.

	calcolato per $C^{15}H^{20}O^{3}$	trovato
C	72,58	72,31
H	8,06	8,20
O	19,36	—
	100,00	

È anch'essa come la metasantonina, levogira. In soluzione cloroformica per una concentrazione del 2,8916 %

$$[\alpha]_{D}^{25°} = -102,6.$$

L' idrometasantonina non reagisce nè col *cloruro di acetile*, nè coll'*anidride acetica*, nè con *anidride acetica ed acetato sodico* : in tutti i casi si riottiene inalterata.

Si combina invece con l'*idrossilammina.*

Idrometasantoninossima.—La reazione si compie nello stesso modo che per la metasantonina, e si ottiene una sostanza che cristallizza

dall'acqua alcoolica in piccoli aghi opachi, pochissimo solubili nell'etere, discretamente nell'alcool e nell'acido acetico; imbrunisce a 190° e fonde a 196°.

Seccata a 100° ed analizzata si ha:

Sostanza: gr. 0,2676 $CO^2 = 0,6693$ $H^2O = 0,1992$.
Sostanza: gr. 0,3600 N=cc. 17,2 T=19° H=758 mm.

	calcolato per $C^{14}H^{20}O^2 . C:NOH$	trovato
C	68,34	68,21
H	7,98	8,27
N	5,32	5,47
O	18,36	—
	100,00	

Il suo potere rotatorio, in soluzione alcoolica, per una concentrazione del 1,7924 % è:

$$[\alpha]_D^{25^\circ} = -239.$$

L'acido cloridrico concentrato e freddo non la decompone, mentre che a caldo la scinde facilmente in idrometasantonina ed idrossilammina.

La idrometasantonina si ottiene anche riducendo direttamente la metasantonina con acido cloridrico e zinco, però mista ad altre sostanze tutte insolubili nei carbonati alcalini ed aventi un punto di fusione molto elevato probabilmente prodotti di condensazione dell'idrometasantonina, analoghi al santonone, ottenuto riducendo la santonina ([1]).

Si può pertanto argomentare che nella riduzione della metasantoninossima e della metasantonina, i due atomi di idrogeno che si sommano non vanno a trasformare nè il gruppo ossimico, nè il C:O cetonico, e che nella riduzione della prima si ha l'idrometasantoninossima e da questa per il riscaldamento in soluzione cloridrica, la idrometasantonina.

Debbo notare che in questa riduzione non ho mai riscontrato tracce di ammina; mentre in condizioni pressochè uguali si ottiene

([1]) G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. vol. XXII, II, pag. 123.

dalla santoninossima esclusivamente la santoninammina (1). Dalle equazioni seguenti si vede la differenza di comportamento delle due ossime coi mezzi riducenti

$$C^{14}H^{18}O^{2}C:NOH + H^{2} = C^{14}H^{20}O^{2}C:NOH$$

Metasantoninossima — Idrometasantoninossima

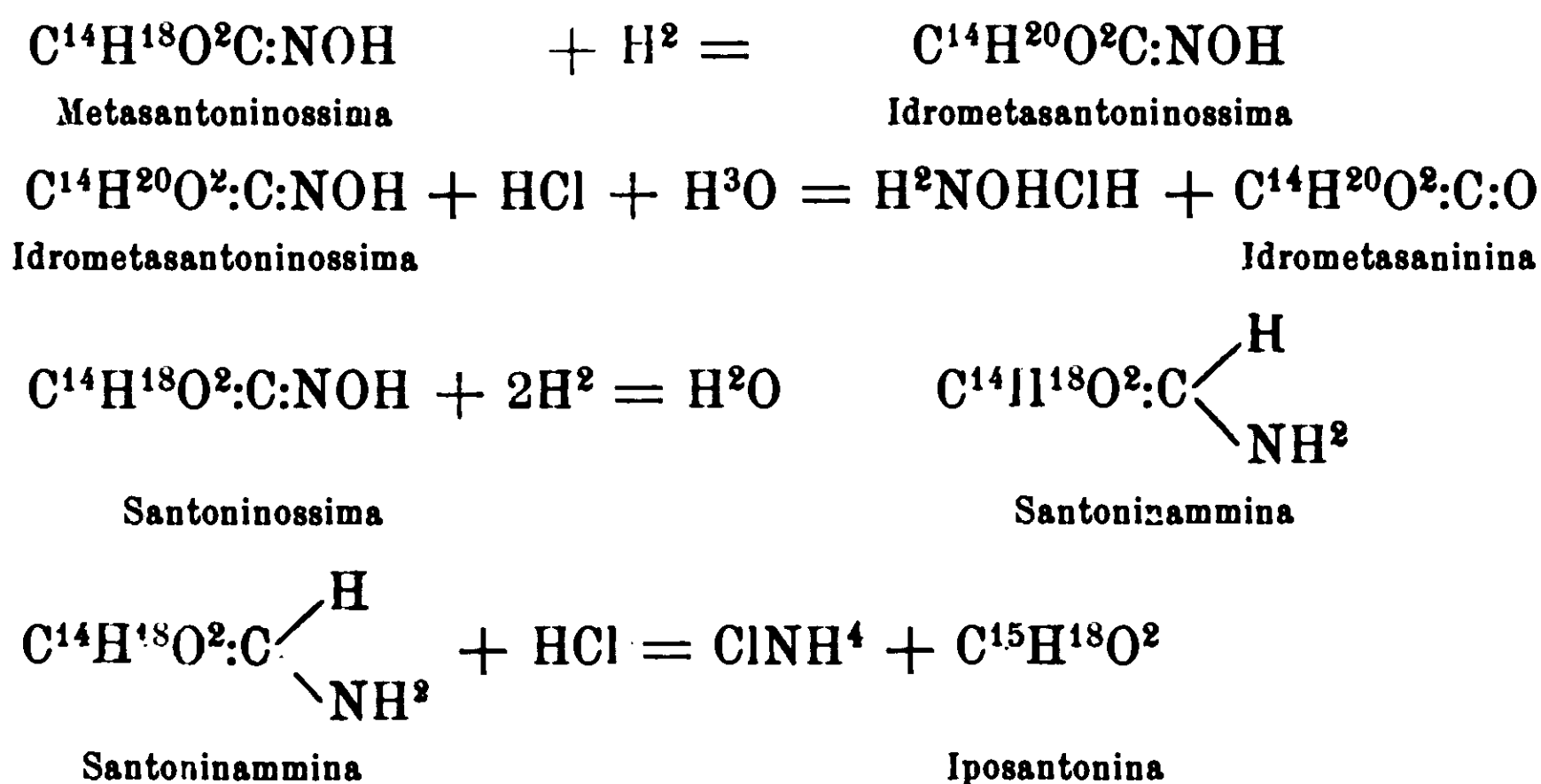
$$C^{14}H^{20}O^{2}:C:NOH + HCl + H^{3}O = H^{2}NOHClH + C^{14}H^{20}O^{2}:C:O$$

Idrometasantoninossima — Idrometasaninina

$$C^{14}H^{18}O^{2}:C:NOH + 2H^{2} = H^{2}O \quad C^{14}H^{18}O^{2}:C\begin{matrix} H \\ NH^{2} \end{matrix}$$

Santoninossima — Santoninammina

$$C^{14}H^{18}O^{2}:C\begin{matrix} H \\ NH^{2} \end{matrix} + HCl = ClNH^{4} + C^{15}H^{18}O^{2}$$

Santoninammina — Iposantonina

Ho ridotto direttamente la metasantonina con acido cloridrico concentrato e stagno nelle condizioni le più diverse, colla speranza di arrivare per l' azione simultanea dell' idracido e del riducente a derivati analoghi a quelli che si ottengono della santonina (2). Invece ho avuto sempre dei miscugli di prodotti di riduzione, che non mi fu possibile separare.

Questi prodotti sono insolubili nei carbonati alcalini; e come risulta dalle analisi, sono delle idrometasantonine; però contenenti ancora il C : O chetonico, perchè con idrossilammina danno composti che per la reazione caratteristica , e per la composizione elementare sono delle vere ossime.

Acido metasantonico.

Questo acido che per il suo comportamento più che gli altri isomeri rassomiglia all' acido santonico, si ottenne la prima volta dal Prof. Cannizzaro (3) dal sale di argento dell' acido idrosanto-

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. voi. XXII, I, pag. 1.

(2) Andreocci, Gazz. chim. voi. XXIII, II, pag. 468.

(3) Gazz. chim. vol. VI, pag. 841.

nico; fu ottenuto in seguito dei Prof. Cannizzaro e Valente [1] scaldando direttamente l'acido santonico a pressione ridotta a 290°.

È più conveniente riscaldare in tubi chiusi per 7 od 8 ore a 300° l'acido santonico sciolto nell' acido acetico : è necessario prolungare per tanto tempo il riscaldamento, perchè altrimenti rimane dell'acido santonico non trasformato; perciò in tutte le operazioni nelle quali impiegai l' acido metasantonico ottenuto in tal modo, per garantirmi della sua purezza ne feci su di una parte l' etere metilico, caratteristico per questo acido.

L'acido metasantonico si può avere anche per azione degli alcali sulla metasantonina, e sul composto biacetilico che si ottiene dall'acido santonico con anidride acetica ed acetato sodico.

Ossima dell'etere metil-metasantonico. — Grammi 3,5 di etere metasantonico sciolto in 150 cc. di alcool metilico al 90 % si fanno reagire a bagno maria con gr. 1,8 di cloridrato di idrossilammina e gr. 1,8 di carbonato di calcio, sinchè non cessa lo sviluppo dell'anidride carbonica.

Si distilla quindi la maggior parte dell'alcool e si precipita con acqua una materia vischiosa, che si estrae con etere, da cui cristallizza l'ossima in grosse tavole fusibili a 171°.

È insolubile nell'acqua, solubile molto più a caldo che a freddo nell'alcool: discretamente nell'etere e nell'etere acetico

Seccata a 100° ha dato all'analisi i risultati seguenti :

Sostanza gr. 0,3026 N=cc. 13,1 T=9°,1 H=742 mm.
Sostanza gr. 0,2742 CO^2=0,6573 H^2O=0,2046.

	calcolato per $C^{16}H^{23}O^4N$	trovato
C	65,53	65,37
H	7,85	8,29
N	4,77	5,08
O	21,85	—
	100,00	

Devia a sinistra il piano della luce polarizzata. In soluzione alcoolica, per una concentrazione del 2,9912 %

$$[\alpha]_D^{25°} = -175.$$

[1] Atti della R. Acc. Lincei vol. II, serie III. Anno 1878.

Si decompone facilmente con acido cloridrico diluito e caldo in etere metasantonico ed idrossilammina.

L'*ossima dell' etere etilmetasantonico* rassomiglia alla precedente: si ottiene nello stesso modo, fonde a 166° e si decompone colla medesima facilità riscaldata in seno all'acido cloridrico diluito.

L'*ossima dell'acido metasantonico* è una sostanza che difficilmente si riesce a cristallizzare; si scinde con acido cloridrico diluito in acido metasantonico ed idrossilammina.

Composto acetil-metasantonico.—Si ottiene riscaldando a ricadere per più ore l'acido metasantonico sciolto nell'anidride acetica.

Si distilla in seguito nel vuoto l'anidride, si riprende con acqua leggermente alcalina e si estrae con etere dal quale distillando si ha un residuo giallognolo vischioso da cui lentamente si separa una sostanza bianca cristallina.

Questa è pochissimo solubile nell' etere, e cristallizzata da un miscuglio di anidride acetica ed etere, poi dall'alcool bollente fonde a 202-203°.

Il medesimo composto si ottiene riscaldando in tubo chiuso a 200°, la soluzione dell' acido metasantonico nell' anidride acetica. Seccato a 100° ha dato i risultati che seguono:

Sostanza gr. 0,2279 CO^2=0,5537 H^2O=0,1516.

	calcolato per $C^{17}H^{22}O^5$	trovato
C	66,66	66,26
H	7,18	7,39
O	26,16	—
	100,00	

È evidente che in queste condizioni si forma il composto monoacetilico; e che in modo analogo perciò si comportano i due acidi santonico e metasantonico.

Il monoacetilmetasantonico resiste anche all' azione dell' acqua bollente, è insolubile nei carbonati alcalini e, saponificato con potassa alcoolica, dà acido metasantonico.

L'etere metilmetasantonico trattato, nelle suddette condizioni, con anidride acetiea, rimane inalterato.

La santonide si ottenne la prima volta dai Prof. Cannizzaro e Valente ([1]) riscaldando a ricadere per qualche tempo la soluzione dell'acido santonico nell'acido acetico glaciale, distillando poi l'acido acetico ed elevando la temperatura del residuo a 180°. — È insolubile nell'acqua e nei carbonati alcalini, solubile nell'alcool e nell'etere, cristallizza in tavole fus. a 127°.

Nella preparazione della santonide si innalza alquanto il rendimento, riscaldando per ultimo a 180° nel vuoto: però non si supera mai il 5 $^0/_0$ dell'acido impiegato; e dovendo fare l'operazione su piccole quantità, fui costretto a ripeterla molte volte per ottenere pochi grammi di sostanza.

Il residuo della distillazione si riprende con acqua e carbonato di sodio e si agita con etere. Da questo cristallizza per svaporamento la santonide, e dalla soluzione alcalina l' acido cloridrico precipita un acido che ho verificato essere acido santonico puro (il quale può servire per altre operazioni). Perciò la santonide e un prodotto diretto di trasformazione di questo acido.

La santonide si ottiene anche, ma non in quantità maggiore, riscaldando in tubi chiusi a 200° la soluzione dell'acido santonico nell'acido acetico glaciale.

La santonide ha un comportamento diverso dalla santonina è della metasantonina: con l'idrossilammina dà un composto del quale, avendone soltanto piccola quantità, ancora non potei bene studiarne le proprietà, ma che però non presenta la reazione caratteristica delle ossime.

La santonide si discioglie facilmente nell'acido cloridrico fumante, ma a diffenza della santonina che dà la desmotroposantonina, e della metasantonina che rimane inalterata, essa, assumendo gli elementi dell' acqua, dà un terzo acido isomero del santonico, che chiamerò *isosantonico*.

Si scioglie facilmente negli idrati alcalini, e da queste soluzioni con acido cloridrico si precipita il medesimo acido iposantonico, il quale però si ottiene in modo più sollecito sciogliendo la santonide nell'acido cloridrico e svaporando questo a bagno-maria.

([1]) Atti R. Acc. dei Lincei 1878, vol. 2°, serie 3ª.

Si ha così immediatamente cristallizzato e purissimo.

L' acido isosantonico si scambiò con il metasantonico, però da questo differisce considerevolmente per i caratteri fisici e per il suo comportamento.

È poco solubile nell'acqua, discretamente nell'alcool e nell'etere, dai quali si separa in cristalli lucenti, fondenti a 152°.

Seccato a 100° ha dato :

Sostanza gr. 0,2448 CO^2=0,6111 H^2O=0,1714.

	calcolato per $C^{15}H^{20}O^4$	trovato
C	68,18	68,08
H	7,57	7,77
O	24,25	—
	100,00	

È levogiro. Il suo potere rotatorio in soluzione cloroformica per una concentrazione del 3,3828 % è per

$$[\alpha]_D^{25^\circ} = -73,92.$$

Sali ed eteri.—Il sale di *bario* si ottiene sciogliendo l'acido nella barite, non è molto solubile nell' acqua a freddo, discretamente a caldo.

Il sale di *argento* precipita cristallizzato in aghetti dalla soluzione acquosa del sale di bario con nitrato di argento. Si altera facilmente alla luce.

Il sale di *rame* precipita fioccoso e di un colore azzurro-chiaro trattando la soluzione del sale di bario con solfato di rame. È insolubile nell'acqua bollente.

Il sale di *piombo* si ha come precipitato bianco, insolubile nell'acqua bollente, dal sale di bario con acetato di piombo.

L'*etere metilisosantonico* si ottiene facilmente saturando a freddo eon acido cloridrico gassoso la soluzione dell'acido isosantonico nell'alcool metilico.

Distillando in seguito l'alcool ed aggiungendo acqua alcalina per carbonato sodico, si separa l'etere metilico bianco, vischioso, che dopo qualche tempo solidifica.

L'eterificazione è completa.

Si separa dall'etere in grossi cristalli di apparenza porcellanica, fonde a 69-70°, è solubilissimo nell'etere, nell'alcool e nell'etere acetico.

Analizzato si ha :

Sostanza gr. 0,2311 CO^2=0,5828 H^2O=0,1664.

Da cui :

	calcolato per $C^{15}H^{19}O^4CH^3$	trovato
C	69,06	68,78
H	7,91	8,00
O	23,03	—
	100,00	

È levogiro. In soluzione cloroformica, per una concentrazione del 2,2916 % ha dato :

$$[\alpha]_D^{27^\circ} = -50,2.$$

L'*etere etilisosantonico* si ottiene nel medesimo modo ed ha la stessa apparenza del precedente, fonde a 76°.

L'acido isosantonico differisce inoltre dagli altri due precedentemente descritti, perchè riscaldato con anidride acetica, non dà composti acetilici, ma perde gli elementi dell'acqua e si trasforma nella sua anidride, la santonide; e perchè nè l'acido libero nè i suoi eteri si combinano con l'idrossilammina.

L'etere metilisosantonico riscaldato con anidride acetica rimane inalterato.

Parasantonide ed acido parasantonico.

La parasantonide si ottenne dai signori Prof. Cannizzaro e Valente [1] operando come per la preparazione della santonide, solo innalzando a 300° la temperatura del residuo della distillazione dell'acido acetico.

In questa preparazione si ha un rendimento assai maggiore che non per la santonide, e raggiunge persino il 20 % dell'acido san-

(1) Loco citato.

tonico impiegato; però è conveniente operare su piccole quantità per avere un prodotto facilmente purificabile.

L'acido che si riottiene da questa operazione è in gran parte acido metasantonico, tanto che si può ritenere la parasantonide come un suo prodotto diretto di trasformazione, come la santonide lo è dell'acido santonico.

La parasantonide cristallizza facilmente dagli ordinari solventi e fonde a 110°, essa per il suo comportamento chimico rassomiglia alla santonide.

1° Con idrossilammina dà un composto (che intendo di studiare comparativamente con quello della santonide) che non presenta la reazione caratteristica delle ossime;

2° Con acido cloridrico assorbe gli elementi dell' acqua, e dà acido parasantonico (fusibile a 170°); ed il medesimo acido si ottiene anche per l'azione degli alcali sulla medesima.

3° A differenza della metasantonina e della santonina; riscaldata per lungo tempo in soluzione acetica con polvere di zinco non si riduce ma si trasforma in acido parasatonnico.

L'acido parasantonico a sua volta rassomiglia all' acido isosantonico.

1° Con anidride acetica non dà composto acetilico, ma elimina acqua e conduce alla parasantonide;

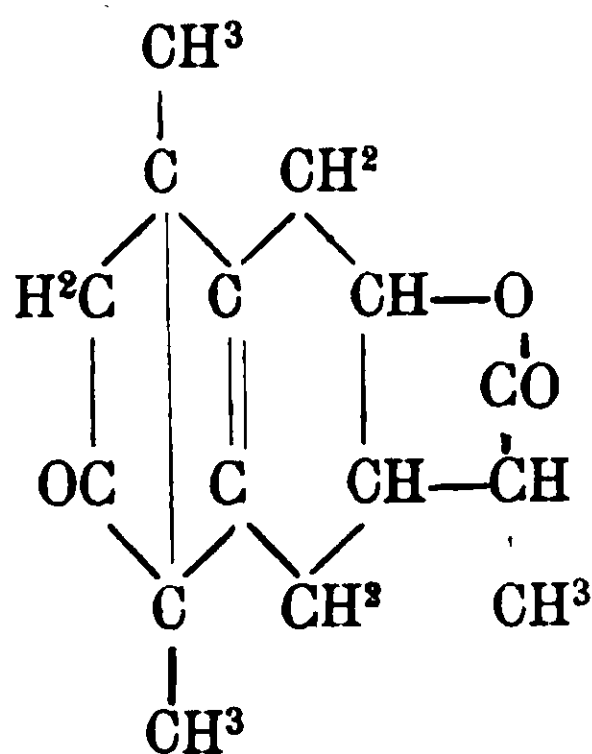
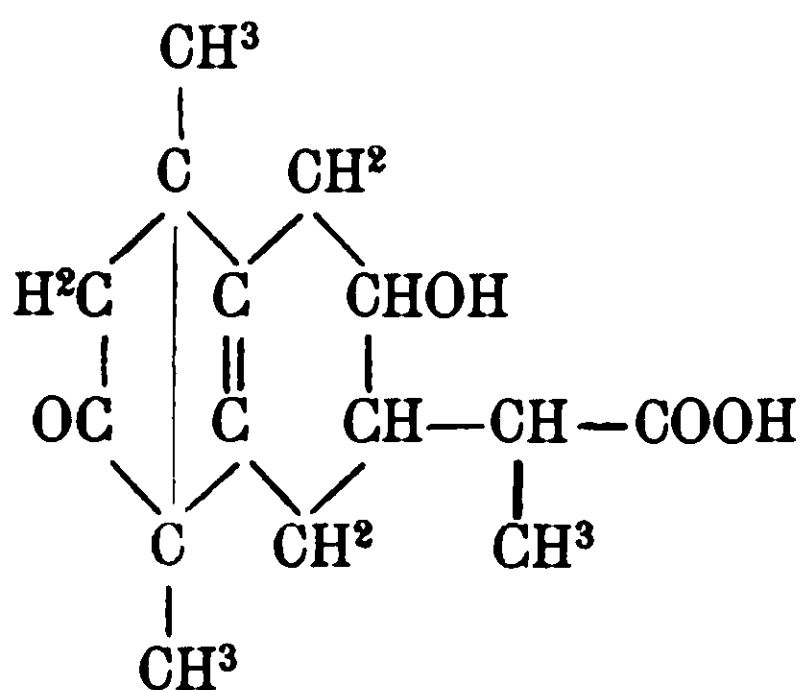
2° Nè l'acido libero, nè i suoi eteri si combinano con l'idrossilammina, fatti reagire colla medesima nelle condizioni più variate;

3° Gli eteri metilico ed etilico rimangono inalterati per l'azione tanto dell'anidride acetica sola, quanto dell'anidride acetica ed acetato sodico.

Riassumendo, si hanno due coppie di acidi e due di anidridi che procedono parallelamente.

Aeidridi	Punti di fusione	Poteri rotatori (1)	Acidi corrispondenti	Punti di fusione	Poteri rotatori
Santonina. . .	170°	—171	Ac. santonico . .	164°	—70,3
Metasantonina .	138°	—209	Ac. metasautonico	167°	—94
Santonide. . .	127°	+744	Ac. isosantonico .	152°	—77,6
Parasantonide .	110°	+897	Ac. parasantonina.	170°	—98,5

Le due prime comprendono la santonina e la metasantonina, gli acidi santonico e metasantonico, e si caratterizzano per la presenza del C:O chetonico Per la loro genesi si potrebbe ammettere la stessa relazione tra la santonina e l' acido santonico, chè tra la metasantonina e l'acido metasantonico, se non che per il suo comportamento chimico, l'acido santonico si avvicina a questi due ultimi più che alla santonina.

L'acido santonico, derivando dalla santonina per l'azione prolungata della barite è evidentemente un prodotto di trasformazione dell'acido santoninico di Hesse (2). Per la grande facilità colla quale la santonina e l'acido santoninico si trasformano reciprocamente, si ammette in entrambi una configurazione molecolare simile, e si considera l'acido santoninico come un ossiacido di cui la santonina è il lattone. Ad essi come risultato finale degli studi di Cannizzaro, Carnelutti, Gucci, Grassi e Andreocci, si assegnano le seguenti formule di struttura :

(1) G. Carnelutti ed R. Nasini, Gazz. chim. vol. X, pag. 518.

(2) Berichte vol. VI, pag. 1280.

Nell' acido santonico invece non si è autorizzati ad ammettere questa configurazione; a considerarlo cioè come uno stereoisomero dell'acido santoninico, perchè in nessuna circostanza si è mai riesciti a riottenere la santonina da esso, nè da alcuno dei suoi derivati. Questi inoltre si comportano in modo che considerevolmente differisce da quello della santonina: difatti, benchè contengano il CO chetonico, sono stabilissimi all'azione degli idracidi concentrati, mentre è noto che la santonina viene trasformata nel suo composto desmotropico [1], in cui l'anello biidrogenato cetonico diviene aromatico fenico.

Questa resistenza alla chiusura dell'anello contenente il CO chetonico che presentano tutti i derivati dell'acido santonico, si mostra altresì nella stabilità molto maggiore della ammina dell'etere etilsantonico [2] in confronto della santoninammina [3]; la quale eliminando gli elementi dell' ammoniaca dà il composto a nucleo aromatico : l'iposantonina.

Inoltre la metasantonina differisce dalla santonina, oltrechè per la sua stabilità in presenza degli idracidi anche perchè assume due atomi di idrogeno e si trasforma nell' idrometasantonina, mentre per l'azione dei riducenti la santonina dà il santonone [4].

Ora, considerando che le desmotroposantonine danno invece gli acidi santonosi [5], l' iposantonina l' acido iposantonoso [6], e che l'iposantonina stessa con gli idracidi in soluzione alcoolica dà l'acido biidrosantinico [7]; risulta evidente l'influenza che esercita la forma dell'anello in cui nella santonina si trova il CO chetonico, sulla stabilità dell'aggruppamento lattonico. — In quei lattoni nei quali l' anello è divenuto aromatico, o si elimina facilmente l' ossigeno lattonico con i mezzi riducenti, come nella desmotroposantonina e nell'iposantonina, o si scioglie il legame lattonico per eliminazione di acqua con gli idracidi in soluzione alcoolica, come nella iposantonina. Invece in quei lattoni nei quali esiste l' anello aliciclico

(1) Andreocci, Gazz. chim. voi. XIII, II, pag. 468.
(2) L. Francesconi, Gazz. chim. voi. XXII, I, pag. 181
(3) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. vol. XXI, I, pag. 1.
(4) G. Grassi, Gazz. chim. voi. XXII, II, pag. 128.
(5) A. Andreocci, Gazz. chim. loco citato.
(6) G. Grassi, Gazz. chim. voi. XXV, I, pag. 558 (comunicazione particolare).
(7) P. Gucci e G. Grassi. Gazz. chim. loco citato.

contenente il gruppo $\begin{matrix} \diagdown CO \\ | \\ \diagup CH^2 \end{matrix}$, cioè nella santonina, nella metasantonina e nella idrometasantonina, il legame lattonico resiste all'azione dei riducenti e degli idracidi. Questo fatto merita ulteriore studio per scoprire, se provenga dall'influenza della forma di uno degli anelli la stabilità del legame lattonico nell'altro anello.

Interessante è il comportamento degli acidi santonico e metasantonico con l'anidride acetica. I composti che si ottengono sono per la loro composizione composti monoacetilici. Essendo insolubili nei carbonati alcalini, si potrebbero considerare come anidridi miste ossia santonati e metasantonati acetilici ; si verrebbe con ciò ad escludere l'esistenza di un ossidrile alcoolico, e si sarebbe d'accordo col fatto, che gli eteri dei due acidi, non si combinano con l'anidride acetica.

Però dovrebbero i suddetti composti acetilici, come i santonati e metasantonati alchilici , combinarsi con l' idrossilammina, il che a parità di condizioni non fanno : come anche non si combina il biacetilmetasantonico, che si ha dall' acido santonico con anidride acetica ed acetato sodico.

Tuttavia ripeterò l'esperienza variando le condizioni per togliere ogni dubbio sulla attitudine di questi composti a dare delle ossime, avendo ciò un certo interesse, potendosi essi anche considerare come lattoni combinati con una molecola di acido acetico.

Tra le altre due coppie, che comprendono le due santonidi e gli acidi iso e parasantonico si hanno come già si è notato più strette analogie; così le due santonidi che a differenza delle santonine levogire, sono entrambe fortemente destrogire, si trasformano con uguale facilità con gli alcali e con gli idracidi nei corrispondenti acidi iso e parasantonico, e probabilmente con l' idrossilammina danno composti analoghi.

I due acidi alla loro volta si rassomigliano perfettamente : sono entrambi levogiri ma un po' più energici degli acidi santonico e metasantonico dei quali le rispettive santonidi hanno origine.

L'anidride acetica agisce sui medesimi solo come disidratante e li trasforma nelle santonidi , mentre lascia inalterati i loro eteri;

ed infine non reagiscono con l'idrossilammina, a differenza degli acidi santonico e metasantonico, ciò che fa escludere in essi la esistenza del CO chetonico.

Credo opportuno continuare e completare questo studio comparativo dei derivati dell'acido santonico, prima di esporre qualche idea sulla loro costituzione.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Esclusione del solfuro ammonico (4° gruppo) dall'analisi qualitativa;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 6 agosto 1895*).

Dopo l'esclusione dell'idrogeno solforato dell'analisi qualitativa [1] veniva naturalmente il desiderio di togliere da questa anche il solfuro di ammonio. I tentativi fatti per ottenere questo scopo col tioacetato di ammonio in soluzione ammoniacale, non furono molto soddisfacenti, giacchè il tioacetato, sebbene formi coi sali di cobalto, di nichel, di zinco e manganese, a caldo. i relativi solfuri, però la precipitazione è incompleta perchè i tioacetati formati non sono tanto facilmente scomponibili. Abbandonata perciò questa via, pensai ricorrere al ferricianuro di ammonio che, per le proprietà che presentano i sali che esso forma coi metalli appartenenti al gruppo del solfuro ammonico e ai gruppi susseguenti, risponde pienamente alla soluzione del problema.

Procedimento.

Il liquido filtrato dal precipitato ottenuto con ammoniaca e cloruro ammonico si fa bollire per scacciare un poco l'ammoniaca libera e poi si acidifica leggermente con acido cloridrico e vi si

[1] R. Schiff e N. Tarugi, " Esclusione dell'idrogeno solforato dall'analisi qualitativa ". (Estr. Gazz. chim. ital. t. XXIV, II, 1894).

aggiunge del ferricianuro di ammonio in leggero eccesso e si scalda. Allora si forma un precipitato che messo da parte dopo pochi minuti si può decantare o filtrare. Questo precipitato raccolto e lavato o per decantazione oppure sul filtro contiene il cobalto, il nichel e il mangonese come ferricianuri insolubili in acido cloridrico diluito. Si mette in disparte coll'indicazione *precipitato ottenuto con ferricianuro di ammonio.*

Il liquido decantato e filtrato da questo precipitato più le prime acque di lavaggio si rende ammoniacale e vi si aggiunge carbonato ammonico, in queste condizioni precipitano solamente i carbonati di bario, di stronzio e di calcio, giacchè i ferricianuri di questi metalli sono solubili nell'acido cloridrico o nell'ammoniaca; ma sono scomponibili dal carbonato ammonico.

Si raccoglie questo precipitato, si lava e si mette in disparte coll'indicazione *precipitato ottenuto con carbonato ammonico.*

Al liquido filtrato da questo precipitato unite le prime acque di lavaggio si aggiunge fosfato ammonico, il quale produrrà la separazione del magnesio giacchè il ferricianuro di magnesio, mentre è solubile nell'acido cloridrico e nell'ammoniaca e non è scomposto dal carbonato ammonico col fosfato precipita totalmente. Si raccoglie il precipitato, si lava e si mette in disparte coll'indicazione *precipitato ottenuto con fosfato ammonico.*

Al liquido filtrato da questo precipitato insieme alle prime acque di lavaggio si aggiunge acido acetico fino a leggera reazione acida; se si forma un precipitato giallastro questo dipende dal ferricianuro di zinco, il quale, mentre è solubile nell' acido cloridrico e nell'ammoniaca e non è decomposto nè dal carbonato d' ammonio nè dal fosfato, è insolubile nell' acido acetico. Questo precipitato non ha bisogno d'ulteriori ricerche non potendo contenere che zinco, perciò si filtra e il liquido filtrato si mette ad evaporare fino a secco, si arroventa per scacciare i sali ammoniacali e si ricercano sul residuo coi metodi soliti, il litio, il sodio, e il potassio.

Analisi del precipitato ottenuto con ferricianuro di ammonio.

Questo precipitato si agita con ammoniaca a freddo e si filtra: se il liquido filtrato per aggiunta di acido cloridrico fino a debole reazione acida dà luogo ad un precipitato giallastro oppure ad un leggero intorbidamento (per piccole quantità) è provata la presenza del nichel, il cui ferricianuro è insolubile nell'acido cloridrico, solubi-

lissimo nell' ammoniaca a freddo e riprecipitabile per aggiunta di acido cloridrico. Rimane sul filtro manganese e cobalto; il manganese può essere svelato mettendo una piccola parte di precipitato in un tubo d'assaggio contenente biossido di piombo e acido nitrico e osservando se si forma l'acido permanganico, oppure impastata una piccola parte di precipitato con carbonato e nitrato potassico e fusa la mescolanza sulla lamina di platino, osservare se la massa fusa è colorata in verde. Il cobalto può essere riconosciuto alla perla avvertendo di farla sempre alla fiamma riduttrice così la presenza del manganese non produce alcuna incertezza in questa osservazione. Prima di escludere però la presenza e dell'uno e dell'altro si può fare anche una prova che riesce benissimo a svelare quantità infinitesime di cobalto e di manganese mescolate in qualunque proporzione. Ecco come si procede.

Il precipitato (contenente cobalto e nichel) che si trova sul filtro si mette a seccare e poi si arroventa su di una capsula e si lascia raffreddare; si riprende il residuo con acido cloridrico diluitissimo e freddo e si seguita a lavare con tale solvente fino a che non si colora più in giallastro. Dopo questo si tratta il residuo con acido cloridrico concentrato e caldo; il liquido chiaro si mette ad evaporare fino a secco e il residuo ripreso con acqua si tratta con cianuro di potassio fino al ridiscioglimento del precipitato che si forma; si aggiungono poche gocce di una soluzione di nitrito potassico e una sola goccia di acido nitrico. Se vi sono anche tracce piccolissime di cobalto si ottiene un liquido limpido fortemente colorato in rosso, se c'è manganese solamente allora abbiamo un precipitato verdastro e il liquido soprastante perfettamente incoloro : se vi sono tutti e due abbiamo intorbidamento e colorazione.

Analisi del precipitato ottenuto con carbonato ammonico.

Questo precipitato contenente bario, stronzio e calcio viene analizzato coi metodi ordinarî.

Analisi del precipitato ottenuto con fosfato ammonico.

Il precipitato ottenuto con fosfato ammonico, secondo il processo analitico, sembrerebbe destinato alla sola ricognizione del magnesio; ma dobbiamo rammentarci che la precipitazione del bario,

stronzio e calcio è stata fatta in presenza di sali ammoniacali, i quali, si sa sciolgono sempre delle piccole quantità di carbonato di calcio e per la stessa ragione vi si può trovare anche un poco di alluminio; perciò tale precipitato si tratta con acido acetico; se la soluzione è totale vuol dire che il precipitato da analizzare è costituito totalmente di fosfato ammonico magnesiaco, se rimane un residuo dipenderà da fosfato d'alluminio; si filtra e al liquido filtrato si aggiunge acido ossalico, se v'è intorbidamento dipenderà dall'ossalato di calcio; si filtra di nuovo e se il liquido filtrato perfettamente limpido per aggiunta di ammoniaca fino a reazione alcalina dà un precipitato cristallino, è provata la presenza del magnesio.

Questo metodo esperimentato nelle esercitazioni analitiche dai giovani che frequentano questo istituto, ha dato resultati nettissimi e perciò per la sua semplicità e straordinaria speditezza ha, senza dubbio, molti vantaggi sul metodo fin'ora seguito.

Mi riservo ancora di seguire con indagini quantitative i processi qui adoperati e di studiarne l'applicabilità alle separazioni quantitative dei singoli elementi.

Pisa. Dal Laboratorio del Prof. R. Schiff, 1895.

Teorie ed esperimenti sui cementi idraulici;

di O. REBUFATT.

(*Giunta il 27 agosto 1895*).

Dopo quasi un secolo di ricerche svariate sulla costituzione dei prodotti idraulici e dopo che il Knapp nel 1867 fece osservare come in tali studi si fosse battuta sino allora falsa strada, è stato merito del Le Chatelier l'avere stabilito con ricerche sintetiche ed analitiche una serie di punti fissi nel campo delle nostre conoscenze sulla costituzione di queste sostanze.

Gli studi del Le Chatelier furono pubblicati in forma definitiva nel 1887 ([1]), ma altrove che in Francia si conobbero molto più

([1]) Annale des mines 1887, XI, p. 345.

tardi. Così in Germania se ne cominciò a discutere pubblicamente solo nel 1892 ed in Italia, a giudicare da qualche lavoro recente [1] sembra che molti non ne abbiano una completa conoscenza.

Siccome queste esperienze formano oramai come il capo-saldo di qualsiasi altro lavoro che si voglia intraprendere sullo stesso argomento, così non credo superfluo darne un breve sunto insieme con un cenno delle discussioni che esse hanno sin oggi provocato.

Il lavoro del Le Chatelier comprende delle ricerche sintetiche e delle ricerche microscopiche ed analitiche sui cementi. L'autore ha studiato da principio i silicati di bario, e ha trovato che il silicato monobaritico ottenuto per fusione, ridotto in polvere ed impastato con l'acqua fa presa per formazione di cristalli contenenti 6 molecole d' acqua. Il silicato bibaritico ottenuto egualmente per fusione fa pure presa con l'acqua ma la massa prodotta dalla presa risulta da un miscuglio di cristalli di idrato baritico e di cristalli di silicato monobaritico idrato. È passato poi allo studio dei silicati di calcio ed ha mostrato che nè il silicato monocalcico, nè quello bicalcico hanno proprietà idrauliche [2].

Il silicato bicalcico invece è più facilmente decomponibile dai sali ammoniacali e dagli acidi che non il monocalcico e viene decomposto dall'acido carbonico risultandone una specie di presa, ma l' acqua sola sia a freddo che a caldo è senza azione su di esso; quindi il Le Chatelier giustamente ne conchiude che questa sostanza

[1] G. Oddo e E. Manzella, " Ricerche su alcuni cementi italiani ed esteri ", " id. id. sui fenomeni che avvengono durante la presa dei cementi ". (Rend. della R. Ac. dei Lincei vol. IV, 2° som., serie 5ª, fasc. 1° e 2° e Gazz. chim. XXV, II, pag. 101 e 113) Nella seconda di questa memoria è detto (p. 40). " Le Chatelier finalmente studiando il comportamento al microscopio polarizzatore dei tagli sottili di cemento Portland indurito credette potervi dimostrare l'esistenza dell'alluminato tricalcico dol Fremy e del silicato di Heldt " e più sotto " Con questi brevi cenni storici crediamo di aver potuto far rilevare ecc. . . . come non si sia riuscito non solo a risolvere ma neanche a mettere un po' di luce nella questione ".

[2] Il silicato bicalcico si distinguo per la proprietà che ha la massa fusa di ridursi spontaneamente in polvere duraute il raffreddamento. Le Chatelier ha con molta ragione fatto osservare che questo fenomeno, dovuto al cambiamento di forma cristallina, spiega uno degli accidenti più gravi della fabbricazione del Portland quale è lo sgretolamento di tutta o parte della carica cotta durante il raffreddamento. Se la formazione del silicato bicalcico nel cemento iu cottura sia da attribuirsi solo ad un difetto di dosaggio come ritiene il Le Chatelier oppure influisca anche la durata ed il grado di temperatura della cottura come ritengono Hewitt e Erdmenger è cosa non interamente decisa.

non può avere che una funzione secondaria nella presa dei cementi.

Malgrado che la teoria non preveda un silicato tricalcico, il Le Chatelier da certe analisi di grappiers era condotto ad ammettere l'esistenza di un tale composto e ne tentò perciò la sintesi. Non gli riuscì di prepararlo sotto forma cristallina, ma decomponendo col vapore di acqua a 500° il clorosilicato di calcio SiO_2, 2CaO, $CaCl_2$ ottenne una massa polverosa che aveva la composizione desiderata che mostrava di non contenere calce libera e che con l'acqua faceva presa ed induriva come un cemento. Gli riuscì però di trovare il composto cercato sotto forma cristallina e quasi puro nei grappiers a cemento delle calci idrauliche. È noto come questi grappiers macinati diano un ottimo cemento a lenta presa e quanto poco la composizione degli stessi differisca da quella di un silicato tricalcico è mostrato dall'analisi seguente dei grappiers verdi del Theil

Silice	24,00
Calce	69,00
Allumina	2,70
Ferro sesquiossido	0,30
Acqua e anidride carbonica	1,00
Sostanza non pesata	1,00

dalla quale risulta negli stessi il rapporto molecolare della calce alla silice è di 3,08 : 1. Lo studio di questi grappiers in lamine sottili mostra che essi sono formati da cristalli pseudocubici incolori e a doppia rifrazione debole che stanno serrati gli uni agli altri, mentre nella massa si mostra solo qua e là qualche traccia di un cemento colorato. Infine dopo altre ricerche sintetiche sui silicati di calcio idrati, sugli alluminati di calci anidri ed idrati e sui ferriti ed alluminiferriti di calcio venne alle seguenti conclusioni:

" Riassumendo pare esistano tre silicati di calcio anidri diversi, dei quali solo il tricalcico $SiO_2 3CaO$ è attaccato dall'acqua e suscettibile di far presa; tre alluminati di calcio ($Al_2O_3CaO_3$, $2Al_2O_3 3CaO$, $Al_2O_3 3CaO$) che tutti e tre fanno presa rapidamente con l'acqua; dei ferriti di calcio che si spegnono e gonfiano tutti, come la calce

viva, ed infine dei silicati multipli numerosi, nessunc dei quali fra quelli studiati fin'oggi è alterabile dall'acqua.

« Gli unici sali idrati corrispondenti che possono esistere in presenza di un eccesso di calce sono :

il silicato	$SiO_2CaO2{,}5H_2O$
l'alluminato	$Al_2O_34CaO12H_2O$
il ferrito	Fe_2O_34CaO acq.

Sali che decompongono in presenza di un eccesso di acqua abbandonando la calce ».

Da queste ricerche sintetiche il Le Chatelier passò poi allo studio diretto del Portland coi seguenti risultati.

Cementi anidri. — L' esame microscopico di una lamina sottile tagliata in una pietra di cemento Portland mostra due elementi predominanti, che si trovano senza eccezione in tutti i campioni cioè :

1° dei cristalli incolori a doppia rifrazione debole a sezione quadrata o esagonale, a contorni molto netti rassomiglianti molto a quelli del cubo.

È l'elemento di gran lunga più abbondante.

2° Negli intervalli fra questi cristalli un riempimento di colore sempre carico variabile dal giallo rosso al bruno verdastro con doppia rifrazione più forte di quella della sostanza precedente ma che non possiede contorni cristallini proprii.

Oltre questi due elementi essenziali se ne incontrano sovente degli altri accessori variabili da un campione all'altro, quali sono i seguenti :

a) delle sezioni cristalline analoghe alle prime citate, ma che se ne distinguono pel colore leggermente giallastro per la mancanza di trasparenza e per delle strie finissime inclinate rispettivamente di 60°. Questo elemento benchè poco abbondante si trova in quasi tutti i cementi di buona qualità.

b) dei cristalli piccolissimi a doppia rifrazione molto energica, elemento che spesso manca e che si trova sovratutto nei cementi mal cotti.

c) delle zone senza azione sulla luce polarizzata.

L' azione dei reattivi studiata al microscopio su di una lastra

sottile di cemento fa vedere quanto segue: gli acidi anche allungati e deboli, come l'acido acetico, attaccarono rapidamente tutti gli elementi del cemento. Facendo seccare la lastra dopo l'attacco si vede che lo scheletro di silice non presenta alcuna importante soluzione di continuità, gli elementi essenziali del cemento sono dunque tutti siliciosi, e dippiù contengono tutti della calce, perchè i silicati di allumina e di ferro e la silice, che qualche autore ammette allo stato libero nel cemento, sono completamente inattaccabili dagli acidi diluiti.

I sali ammoniacali distruggono in un quarto d'ora circa i cristalli pseudocubici (elemento predominante) mentre che gli altri elementi attivi della luce polarizzata non spariscono che dopo qualche ora. Ciò induce naturalmente a credere che ai cristalli pseudocubici spetti la funzione più importante nella presa dei cementi.

Mercè l'uso dei ferrocianuri e dei ferricianuri si può riconoscere che il ferro si trova nel cemento allo stato di sesquiossido nel fondente colorato che circonda i cristalli pseudocubici e solo là. La presenza del protossido di ferro nel cemento è rara ed accidentale e si può credere poi che l'allumina segna il sesquiossido di ferro.

In conclusione adunque i cristalli pseudocubici, elemento essenziale dei cementi sono formati di silice e calce, e l'uguaglianza di forma e di proprietà ottiche fra questi cristalli e quelli dei grappiers a cemento porta a credere che fra gli stessi si abbia anche un'eguaglianza nella composizione quantitativa.

Il fondente colorato che riempie i vuoti fra i cristalli pseudocubici è senza dubbio un sicato doppio di allumina, ferro e calcio. In quanto agli elementi secondari, le zone prive di doppia rifrazione farebbero pensare alla calce che cristallizza nel sistema cubico e che molti hanno supposto trovarsi allo stato libero nei cementi. A questo modo di vedere si oppone però il fatto che l'addizione di non più dell'I $^0/_0$ di calce viva (ottenuta dall'azotato e fortemente calcinata) in polvere ad un Portland di buona qualità, si manifesta in un modo più che caratteristica alle prove di resistenza.

Cementi idrati. — Una mattonella di cemento Portland che si è lasciata indurire sott'acqua per parecchi mesi presenta una struttura nettamente cristallina e con la lente vi si riconoscono in tutte

le cavità dei cristalli in forma di lamelle esagonali delle quali si trova pure ricoperta la superficie della mattonella quando l'indurimento è avvenuto al riparo dell'anidride carbonica dell'atmosfera. Le lamini sottili esaminate alla luce polarizzata fanno vedere delle plaghe a colore brillante che costituiscono nettamente il prolungamento dei cristalli esagonali che coprano la superficie.

L'analisi di questi cristalli mostra che essi sono formati da idrato di calcio con piccole quantità di silicato. All'infuori di queste plaghe brillanti non si vede che una massa biancastra traslucida; ma osservando al microscopio l'idratazione di una lamina sottile di cemento anidro si nota dapprincipio la formazione dei cristalli di idrato di calcio, poi quella di aghetti estremamente fini che s'intrecciano l'un l'altro per formare delle masse fibrose. I sali ammoniacali distruggono questi cristalli lasciando dei fiocchi di silice: si tratta dunque di un silicato di calcio.

In conclusione dice Le Chatelier la reazione fondamentale che provoca l'indurimento è lo sdoppiamento di un silicato basico di calcio in silicato monocalcico ed idrato di calcio:

$$SiO_2 3CaO + aq = SiO_2 CaO + 2,5 H_2O + 2 CaO_2 H_2 .$$

In quanto alla formola del silicato di calcio idrato prodotto dallo sdoppiamento, Le Chatelier dice che ammette la formazione di un tale composto, perchè è l'unico che gli sia riuscito di preparare sinteticamente.

Oltre questa reazione principale si avrebbe inoltre in via secondaria l'idratazione di un alluminato basico di calcio idrato con formazione di un alluminato di calcio idrato e calce libera.

Dando adesso un sguardo su ciò che di più importante si è pubblicato sulla costituzione dei cementi dopo l'apparizione del lavoro del Le Chatelier vediamo che nulla vi si trova che vi sia recisamente contrario, mentre qualcuno dei fatti nuovamente osservati appoggia egregiamente le vedute che nello stesso si contengono. Così ad esempio le esperienze di Michaelis e Blomel sul cemento fuso e sulla possibilità di aumentare senza danno la quantità di calce contenuta nei cementi, portandone la temperatura di cottura fino alla completa fusione.

È vero che il Michalis nelle sue recenti pubblicazioni non ha

creduto di dover abbandonare ie sue antiche teorie per la nuova del Le Chatelier, ma, come giustamente osserva l'Erdmenger, questi ha stabilito una serie di fatti ai quali bisogna opporne degli altri se si vuol combattere il suo modo di vedere.

Non è dunque esatto quanto vien detto nella già citata memoria dei signori Oddo e Manzella sullo stato in cui si trovano oggi le nostre conoscenze sulla costituzione dei cementi, come non è esatto il dire che *Le Chatelier ha creduto di poter dimostrare l' esistenza dell'alluminato tricalcico e del silicato di Heldt*. I composti realmente studiati dal Le Chatelier sono, come si è visto, di differente composizione e quel che più importa hanno una funzione diversa (1).

L'incompleta conoscenza dei lavori del Le Chatelier fa sentire i suoi effetti anche sulla parte sperimentale della memoria già citata, come vi si fa sentire non meno fortemente la trascuranza di ogni lavoro fatto antecedentemente sullo stesso argomento. In vero lo studio dei diversi reattivi sui cementi non è noto da ieri e per tralasciare i lavori più antichi, molto numerosi, ma solamente basati su sole osservazioni qualitative, basta accennare ai più recenti di Tomei, Kosmann Hauenseltild ricchi di determinazioni quantitative, alle importantissime ricerche di Lunge e Schocher Eschernes e ai recenti studi M. Meyer accompagnati da importanti determinazioni calorimetriche etc. etc.

L'azione dell'acido carbonico del carbonato ammonico e dei carbonati alcalini è stato poi in particolare sempre oggetto di molte

(1) Del resto nei cenni storici che gli autori fanno precedere alla parte sperimentale si trovano ancora diverse notizie sulle quali non è fuor di luogo qualche piccola osservazione. Così non è giusto il dire che l'industria dei cementi sia nata in seguito alle discussioni di Bergmann ecc. sull' idraulicità. Già nel 1810 il Dobbs fabbricava del cemento a presa rapida colla cottura di miscugli artificiali di argilla e calcare, mentre la prima memoria di un valor pratico sull'argomento è quella di Collet Descotils sulle calci silicifere di Senonches, Theil etc. Vicat pubblicò la sua prima memoria solo nel 1818 e solo molto più tardi si occupò del cemento a presa rapida e mai del Portland. Non è giusto ugualmente attribuire al Vicat una teoria sui cementi, cosa che non fanno nemmeno i suoi paesani più competenti quali Candlot, Durand Claye, Le Chatelier etc. Vicat non scese mai a delle affermazioni definitive sulla esistenza di determinati composti fattori dell'idraulicità, anzi nei suoi studi sulle pozzolane artificiali sembra avvicinarsi qualche volta alle idee emesse da Fuchs. In ultimo è ancora da notare come gli autori danno al supposto silicato di calcio idraulico del Rivot la formola $SiO_2 3CaO$ ciò che porterebbe ad una coincidenza cogli ultimi studi del Le Chatelier, mentre come ha fatto già notare il Candlot l' antica formola del Rivot $SiO_3 3CaO$ in notazione atomica diviene $SiO_2 2CaO$.

ricerche, cosicchè sull'andamento qualitativo di essa nulla ci è da dire di nuovo.

In quanto al lato quantitativo le ricerche degli autori sarebbero, senza dubbio, riuscite interessanti se alcuni particolari del metodo da essi seguito non infirmassero gravemente i risultati ottenuti.

Possiamo osservare infatti che tale metodo pecca:

1° per insufficienza di trattamento tanto pel cemento anidro, quanto per quello idrato. È noto infatti, che i carbonati alcalini agendo sui cementi in idratazione danno una gran durezza alla massa. Ora versando la polvere di cemento in una soluzione di carbonato potassico si avrà una reazione immediata solo per le particelle più fine, mentre quelle di maggior diametro reagiranno solo superficialmente, coprendosi di uno strato duro e poco permeabile che renderà molto lenta l'ulteriore azione del reattivo.

In quanto al cemento idrato questo nelle esperienze degli autori per la difettosa preparazione dei corpi di prova (come vedremo appresso) si trovava in uno stato di idratazione incompleta e quindi messo nella soluzione di carbonato potassico si aveva da un lato l'azione di quella parte di esso che si era già completamente idratata, e dall'altra la lenta idratazione di quell'altra parte che non aveva potuto idratarsi nella formazione dei corpi di prova. Gli autori non si rendono conto dell'andamento del fenomeno e si sorprendono anzi della lentezza della reazione studiata sino ad emettere la seguente ipotesi (pag. 17): " Crediamo quindi che si possa ritenere che in questi cementi esteri prima della presa non esistano affatto o soltanto in piccola quantitità calce libera e sali polibasici disgregabili.

" *Dopo la presa si formano appunto di questi sali, sono essi che la determinano* ed hanno la proprietà di decomporsi lentamente e continuamente per l'azione del carbonato potassico.

" E cercando delle analogie siamo indotti a ritenere che *come per la calce i cementi dopo la presa per l'azione dell'acqua e dell'anidride carbonica dell'aria* tendano a ritornare alla stato di sali neutri ".

Ipotesi che non può discutersi per alcuni principii difettosi che contiene: quale, ad esempio, quello che un silicato neutro possa essere ridotto dall'acqua allo stato di silicato polibasico, o l'altro pel quale si fa una distinzione frai fenomeni che determinano la

presa e quelli che determinano l'indurimento dei cementi, o l'altro pel quale si vuole attribuire all'anidride carbonica dell'aria una parte essenziale nell'indurimento dei prodotti idraulici. Ipotesi che arriverebbe al meraviglioso risultato che i Portland italiani aventi una composizione praticamente identica a quella dei Portland esteri, che sono stati preparati con metodi simili e cotti in forni dello stesso tipo di quelli usati per questi ultimi, abbiano poi una costituzione del tutto differente; mentre il diverso comportamento nelle esperienze eseguite dagli autori oltre che nel metodo usato può trovare la ragione di essere nel grado differente di finezza o in leggiere differenze di densità.

2° Il liquido torbido (per polvere di cemento) vien addizionato con eccesso di cloruro baritico e tenuto ad 80° per qualche tempo. Ma il cloruro di bario senza dubbio reagisce col Portland come risulta già dalle ricerche di Dobrizynski il quale ha dimostrato che le soluzioni di questo sale ne accelerano la presa, mentre quelle di altri cloruri la rallentano (1).

3° L'insufficienza d'idratazione dei corpi di prova. I cubi preparati furono lasciati all'asciutto, mentre dagli studi di Feichtinger ed altri (che sembrano ignoti agli autori) è stato dimostrato che la idratazione completa del cemento richiede almeno un mese di continua immersione. Nel modo di manipolazione tenuto dagli autori abbiamo poi, oltre all'idratazione incompleta, anche un assorbimento anormale di anidride carbonica, perchè i cubi esposti all'aria sino a tanto che si son trovati in un certo stato di umidità hanno assorbito anidride carbonica grazie all'idrato di calcio messo in libertà durante l'idratazione. Questi due fatti certamente non avvenuti in uguale proporzione per i diversi corpi di prova basterebbero da soli a spiegare l'incoerenza dei risultati ottenuti nelle determinazioni fatte coi cementi idrati.

D'altra parte anche a volersi attenere ai valori trovati non si può comprendere come gli autori dicano: " Sia nei tre campioni tedeschi che nei due francesi prima della presa l'alcalinità è scarsa

(1) Versando della polvere di cemento in una soluzione di cloruro di bario e tenendo ad 80° per qualche tempo, poi filtrando, si ritrova nel liquido filtrato una quantità non spregevole di calce, mentre nel cemento rimasto sul filtro, anche dopo un lavaggio prolungato con acqua fredda, cede all'acqua bollente delle notevole quantità di cloruri e di bario.

e tra la prima e l' ultima determinazione o resta inalterata o si altera poco, quando trovano nel cemento Schifferdecker una variazione da 27 a 42,4 e pel Pelloux una da 20 a 33, variazioni che proporzionalmente non sono per nulla inferiori a quelle trovate nei cementi italiani come 21 a 31, 55 a 70, 57 a 60 etc.

A giustificare ancora dippiù queste osservazioni crediamo utile di fare un breve esame di quell' altra fra le due memorie citate che contiene uno studio comparativo della bontà di alcuni cementi di fabbricazione italiana ed estera. Un tale lavoro è statto fatto, è vero, dal Capitano A. Arlorio [1] e con molta accuratezza, ma ciò non toglie che nuove ricerche non possano riuscire sempre interessanti.

È già dal 1888 che il governo Germanico ha pubblicato le sue norme pel saggio della vendita Portland [2] e negli anni successivi diverse nazioni lo imitarono seguendone in gran parte i criteri.

Ma ciò non è stato ritenuto che come un primo passo nell' argomento e l'osservazione tedesca dei produttori di Portland mantiene un certo numero di commissioni permanenti incaricate di studiare le modalità dei diversi metodi di prova. Abbiamo inoltre sullo stesso argomento una serie di lavori ormai classici del Tetmayer [3], nonchè, oltre tutte le esperienze anteriori fatte da Le Chatelier, Candlot, Bonnami etc., quelle di una recente commissione francese che ha pubblicato sull'argomento un magistrale rapporto [4].

Lo studio di questi lavori fa vedere quanto uniformi siano oggi le vedute sui metodi di saggio dei materiali idraulici e quante cure e lavori si dedichino a fissare i particolari dei singoli metodi.

È certamente dispiacevole che gli autori non abbiano creduto tener conto di quanto prima di loro è stato fatto in questo campo: ciò toglie ai risultati da essi ottenuti ogni valore.

Vediamo difatti che : 1° i cementi esaminati non sono definiti (come è uso generale) nel peso specifico reale ed apparente, la finezza della polvere, il tempo di presa, la costanza del volume dopo

(1) A. Arlorio, " Cementi italiani ", Milano Hoepli 1893.

(2) Ne diedi nel 1889 una traduzione nel bollettino degli Ingegneri di Napoli.

(3) " Mitheilungen der Anstalt zür Prufung von Baumaterialen " etc.

(4) " Commission des methodes d'essai des materiaux " etc.

la presa ecc. È impossibile, almeno così si crede oggi generalmente, giudicare un cemento senza la determinazione di queste caratteristiche.

2° Il modo col quale gli autori procedono alla prova di resistenza allo schiacciamento è così loro personale che gli si cercherebbe inutilmente analogia in altre ricerchè del generc. Gli autori avranno, senza dubbio, avuto le loro brave ragioni per adottarlo, ma trattandosi di un metodo la mancanza di un cenno su queste ragioni si fa sentire. Così si può, in certo qual modo, comprendere che gli autori invece di confezionare i cubi di prova con pasta asciutta, come oggi si usa generalmente, abbiano preferito di confezionarli con pasta a regola d'arte, come oggi si incomincia qua e là a tentare, però non ancora con risultati concordanti [1], ma non si comprende però in alcun modo il perchè abbiano fatto gli impasti con proporzione d'acqua variabile da cemento a cemento, ciò che rende i corpi di prova manifatturati non comparabili fra loro; come pure perchè abbiano preferito fare degli impasti di cemento puro, quando oggi i corpi di prova si fanno ordinariamente di malta, di cemento e sabbia normale e solo eccezionalmense di cemento puro e ciò perchè si è riconosciuto che le malte lasciano meglio riconoscere la buona o la cattiva qualità dei cementi.

Si comprende ancora meno perchè gli autori amano tenere i cubi di prova sempre all'asciutto quando è prescritto di tenerli per 1 giorno all'aria e 27 sott'acqua, perchè l'esperienza ha dimostrato che l'idratazione del Portland si compie lentamente e che un Portland lasciato a secco non sviluppa che una parte della sua forza cementante.

Il numero di due sole prove per ciascun cemento suppone poi una straordinaria fiducia degli autori nelle manipolazioni eseguite in confronto delle dieci prove ritenute oggi universalmente come minimo necessario per ogni saggio [2].

C'è in ultimo un dato interessante : gli autori dicono che facendo

(1) V. rapporto della commissione Francese e Protocolli dell'Ass. Tedesca fra i fab. di Portland.

(2) Dato il modo tutto particolare col quale sono stati eseguiti questi saggi non sorprende che i risultati sieno tanto divergenti da quelli di altri sperimentatori come può

delle malte di cemento e sabbia nelle proporzioni di 1 : 1 : 2 : 3 le resistenze relativamente agli impasti di cemento puro diminuiscono nel rapporto di 1 : $^1/_2$: $^1/_4$: $^1/_5$.

È dispiacente che gli autori non facciano sapere se questo rapporto risulta da esperienze personali, perchè tutte le migliaia di osservazioni che si hanno sin oggi sull' argomento non conducono a nulla di simile.

Venendo adesso alle analisi esposte dagli autori si può riconoscere con piacere che quelle dei prodotti italiani sono a sufficienza concordanti con quelle degli stessi recentemente fatte eseguire ai R. Museo Industriale di Torino dal capitano Arlorio, ciò che indica che le nostre fabbriche sono ormai in grado di dare un prodotto di composizione costante. Ciò premesso non sappiamo spiegarci perchè gli autori abbiano voluto nei loro calcoli sui rapporti di composizione dei cementi limitarsi alle sole analisi da essi eseguite mentre la letteratura tecnica è oggi così ricca di questi documenti. Non è inutile di osservare però che tranne il caso di discussioni speciali sull'influenza di questo o di quell'altro componente sulle proprietà del Portland, le analisi di questo materiale hanno oggi un valore molto limitato dati gli stretti limiti nei quali dosaggio delle materie prime viene generalmente mantenuto.

Agli autori poi sembra riuscir nuova la diversità trovata fra il rapporto dei Portland e quello dei cementi a presa rapida, ma è cosa nota sin dai tempi di Vicat che questi ultimi materiali si fabbricano in generale con miscugli d'indice d'idraulicità più elevato di quello dei Portland; ma il rapporto calcolato dagli autori non è che l'inverso dell'indice dell'idraulicità.

Non si comprende in ultimo perchè gli autori credono che le analisi da essi eseguite dimostrino che " valore troppo elevato si diede dal Le Chatelier a questo rapporto

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 3,16$$

vedersi dallo specchietto seguente:

	O. M.	Arlorio
Cemento lenta presa Marchino	317	Kg. a cm². 204,40
„ Portland 1ª qualità Casale	503	„ 171,90
„ „ „ Società anonima	577	„ 303,52
„ „ lenta Pelloox	224	„ 125,00
„ „ lentissima Pelloux	248	„ 100,23

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 - (Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 4,41 \text{ ,,}.$$

In primo luogo bisogna osservare che Le Chatelier (mem. cit., ag. 427) dice che in base alle sue ricerche il limite superiore della uantità di calce è dato dalla formola

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \leqq 3$$

d il limite inferiore dall'altra

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 - (Al_2O_3 + Fe_2O_3} \geqq 3$$

In secondo luogo che, come ha riconosciuto Erdmonger [1], il losaggio generalmente usato nella fabbricazione del Portland, comreso quello consigliato dal Michaelis, conducono a rapporti .uguali poco differenti da quelli del Le Chatelier.

In terzo luogo in fine che gli stessi rapporti avrebbero trovati nche gli autori se nel fare le loro medie non vi avessero incluso n cemento di composizione anormale come il Marchino (col 28 % i silice, il 10 % di allumina e il 55 % di calce) che la sola lenta resa non basta a far considerare come un Portland [2]. Se poi si ' astrazione anche dai due cementi Pelloux, che sono cementi naurali, si vede che tutti gli altri Portland analizzati entrano nei 'apporti del Le Chatelier.

Napoli, agosto 1895.

---

(1) Chem. Zeit. 1894, pag. 829.

(2) La mancanza delle caratteristiche dei diversi cementi esaminati rende impossibile ına estesa discussione su questo argomento.

Sopra l' esodiazoacetofenone;

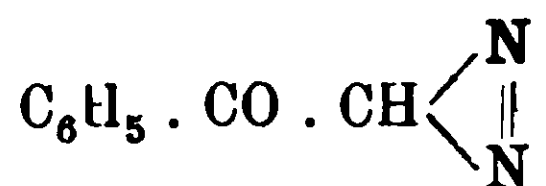
nota di ANGELO ANGELI ed ENRICO RIMINI.

(*Giunta il 4 settembre 1895*).

In una Nota pubblicata due anni or sono ([1]) uno di noi aveva dimostrato come per azione dell' acido nitroso sopra il cloridrato di esoamminoacetofenone

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . NH_2 , HCl ,$$

si forma un composto diazoico cui venne assegnata la costituzione

$$C_6H_5 . CO . CH \langle \begin{matrix} N \\ \parallel \\ N \end{matrix}$$

e chiamato, secondo la nomenclatura proposta da Curtius, monochetazofenilgliossal. Esso, come si vede, non è altro che l' acetildiazometano e si può anche chiamare anche esodiazoacetofenone.

In questa breve comunicazione descriveremo la parte sperimentale che si riferisce alla Nota citata.

Il cloridrato di esoamminoacetofenone si prepara nel miglior modo per riduzione dell'isonitrosoacetofenone di Claissen e Manasse. A questo scopo si può impiegare tanto cloruro stannoso ed acido cloridrico come anche zinco ed acido acetico. Siccome però la base che si forma è assai debole, così è preferibile eseguire la riduzione col primo metodo. In tal modo il rendimento è migliore ed il prodotto che si ottiene è più puro. Il cloridrato viene purificato per cristallizzazione dall' acqua e quindi lasciato nel vuoto sopra la calce affinchè perda l' acido cloridrico. Per trasformarlo nel composto diazoico lo si discioglie in poca acqua fredda e quindi, raffreddando con ghiaccio, viene trattato con una soluzione concentrata di nitrito sodico in eccesso. Talvolta si separa dapprima un composto cristallino, che probabilmente non è altro che il nitrito della base. Si acidifica quindi con qualche goccia di acido acetico diluito, ed il composto che lentamente si separa viene lavato con

([1]) Angeli, questa Gazzetta, 1893 II, pag. 345.

carbonato sodico, oppure, e con miglior rendimento, si può agitare il liquido con etere, il quale scioglie il prodotto man mano che si forma e lo protegge da ulteriore decompagnazione. L'etere viene lavato con carbonato sodico e quindi evaporato a bassa temperatura. Rimane in tal modo un residuo solido, cristallino che viene seccato nel vuoto e quindi ricristallizzato da etere petrolico a caldo.

Si ottengono in tal modo grandi cristalli, appiattiti, che possono raggiungere la lunghezza di parecchi centimetri. Il loro colore è giallo e possiedono un odore caratteristico.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola :

$$C_8H_6N_2O\ .$$

I. gr. 0,2068 di sostanza diedero gr. 0,4988 di CO_2 e gr. 0,0808 di H_2O.

II. gr. 0,1815 diedero cc. 31,6 di azoto a 22°,8 e 750 mm.

In 100 parti :

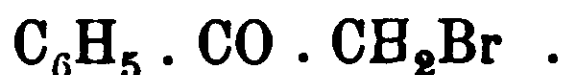
	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	65,78	—	65,75
H	4,34	—	4,10
N	—	19,77	19,18

L'esodiazoacetofenone fonde a 50° senza decomposizione. Aumentando però la temperatura esso si decompone con svolgimento gassoso.

Riscaldandone rapidamente una piccola quantità sul fondo di un tubo da saggio esso esplode con violenza e le pareti del tubo rimangono tappezzate di una polvere bianchissima, quasi insolubile in tutti i solventi. Siccome si tratta di una reazione assai pericolosa, abbiamo rinunciato all'esame della nuova sostanza che in tal modo si forma.

L'esodiazoacetofenone presenta tutti i caratteri dei composti diazoici, e particolarmente di quelli della serie alifatica. Abbastanza stabile rispetto ai mezzi alcalini, per azione degli acidi esso perde facilmente il suo azoto; questa reazione è tanto più viva quanto più l'acido è energico e concentrato ; con acido solforico può diventare esplosiva.

Lasciando cadere l'esodiazoacetofenone in una soluzione acquosa e concentrata di acido bromidrico, oppure facendo passare una corrente di acido bromidrico nella soluzione eterea del composto diazoico si ottiene, con rendimento pressochè quantitativo, un composto che ricristallizzato dall'etere petrolico si presenta in squame bianchissime, di odore pungente che venne riconosciuto per bromuro di fenacile

$$C_6H_5 . CO . CH_2Br \ .$$

Gr. 0,2452 di sostanza diedero gr. 0,2336 di AgBr.

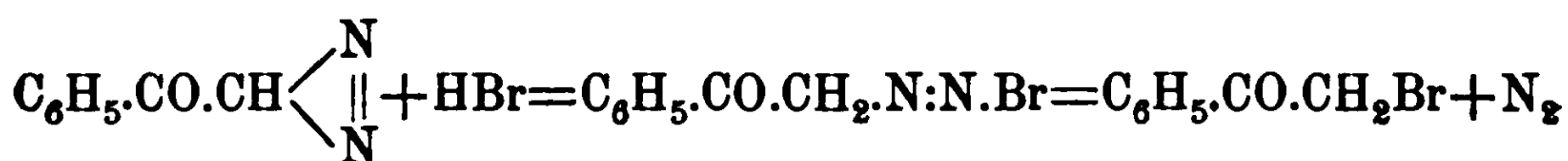
In 100 parti :

	trovato	calcolato
Br	40,53	40,20

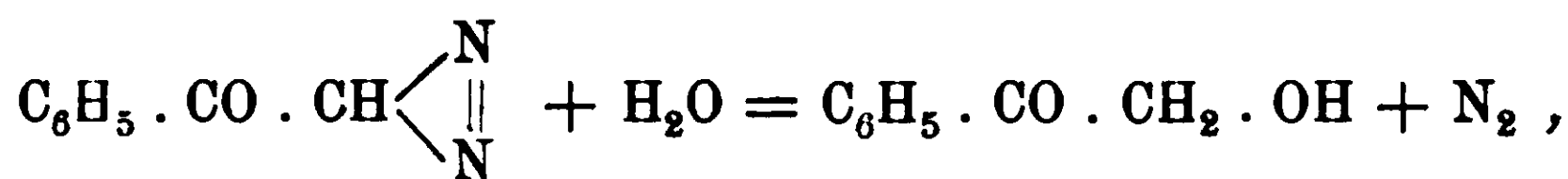
Secondo le vedute che uno di noi ha esposto altrove (1), questa reazione si potrà rappresentare per mezzo degli schemi :

$$C_6H_5.CO.CH\langle{N \atop N}\| + HBr = C_6H_5.CO.CH_2.N{:}N.Br = C_6H_5.CO.CH_2Br + N_2$$

oppure

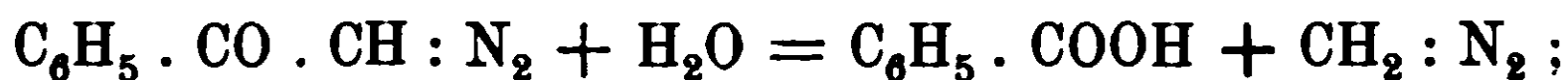
$$C_6H_5.CO.CH\langle{N \atop N}\| + HBr = C_6H_5.CO.CHBr.N{:}N.H = C_6H_5.CO.CH_2Br + N_2$$

Dalla soluzione di carbonato sodico, che ha servito a lavare l'esodiazoacetofenone, per trattamento con un acido si separa un composto bianco cristallino che altro non è che acido benzoico. La formazione di questa sostanza si può spiegare in due modi.

Si può supporre che una parte del composto diazoico formatosi, eliminando azoto in presenza dell'acqua dia luogo a formazioni dell'alcool corrispondente :

$$C_6H_5 . CO . CH\langle{N \atop N}\| + H_2O = C_6H_5 . CO . CH_2 . OH + N_2 \ ,$$

il quale per la presenza di piccole quantità di acido nitroso po-

(1) Angeli, questa Gazzetta, 1894 II, pag. 46.

trebbe venir ossidato ed acido benzoico, oppure si potrebbe ammettere che il diazocomposto subisca una scissione in diazometano ed acido benzoico:

$$C_6H_5 . CO . CH : N_2 + H_2O = C_6H_5 . COOH + CH_2 : N_2 ;$$

date le condizioni della reazione il diazometano formatosi verrebbe, naturalmente, subito decomposto.

L'esodiazoacetofenone reagisce con grande facilità con i composti non saturi, amminoderivati ete. e sopra queste trasformazioni ritorneremo a suo tempo.

Bologna, luglio 1895.

Azione dell' idrato d' idrazina sull' etere etilico di qualche nitrofenolo e sintesi della 2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazina;

di ATTILIO PURGOTTI.

(Giunta il 31 ottobre 1895).

Fui condotto ad intraprendere queste ricerche nel corso delle mie esperienze istituite allo scopo d'introdurre due volte il gruppo idrazinico nello stesso nucleo aromatico.

Ciò che mi spinse a studiare l'azione dell'idrato d' idrazina sull'etere etilico dei nitrofenoli fu la considerazione che il comportamento del 4-cloro-1,3-dinitrobenzene e del cloruro di picrile sull'idrato d'idrazina è del tutto simile a quello dei cloruri degli acidi carbossilici.

Data questa analogia era da supporsi che molto probabilmente gli eteri dei rispettivi nitrofenoli dovessero anche essi comportarsi come gli eteri degli acidi carbossilici che con la massima facilità danno luogo alla formazione delle idrazidi.

E dato che questa reazione avvenisse, il medesimo comportamento era da supporsi per i nitrobifenoli e quindi la probabile formazione di biidrazine aromatiche.

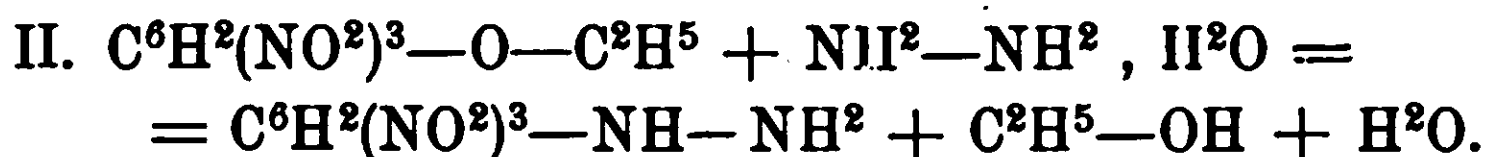
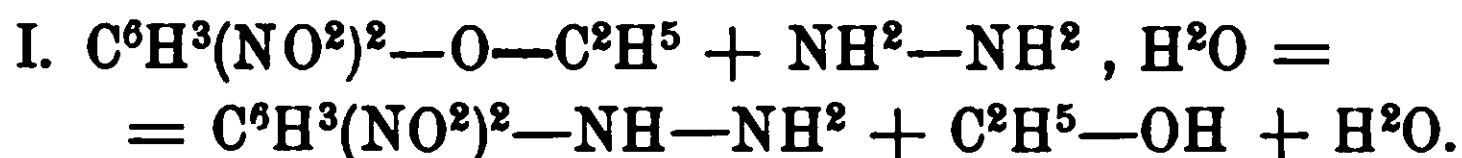
Esperimentai dapprima con il picrato di etile e con l'etere etilico del 2,4-dinitrofenolo ed avendo ottenuto dei risultati conformi alle previsioni esperimentai sull'etere bietilico della trinitroresorcina.

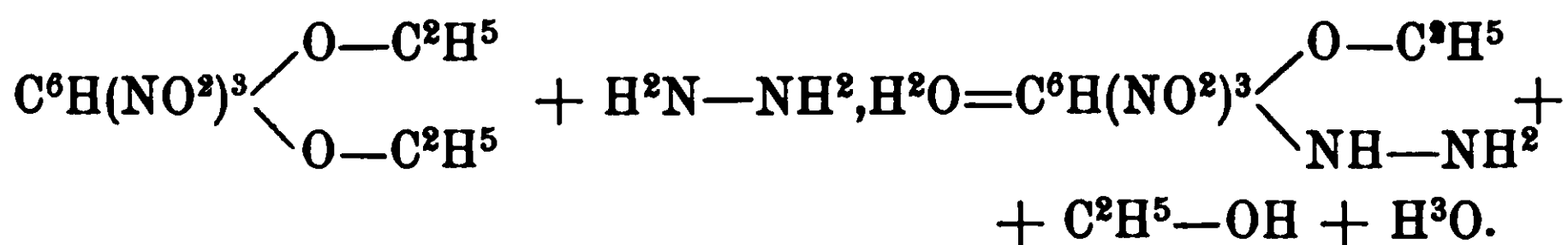
Speravo da questa sostanza potere arrivare alla sintesi della 2,4,6-trinitrofenilmetabiidrazina prevedendo che anche quest' etere dovesse reagire nella stessa guisa di qaelli degli acidi bicarbossilici che danno le biidrazidi.

Mentre però, il 2,4-dinitrofenato ed il picrato di etile danno facilmente, e con buon rendimento, la 2,4-dinitro e la picrilidrazina, l' etere della trinitroresorcina si comporta in parte diversamente.

I primi reagiscono secondo le seguenti equazioni :

$$\text{I.}\quad C^6H^3(NO^2)^2{-}O{-}C^2H^5 + NH^2{-}NH^2,\ H^2O = \\ = C^6H^3(NO^2)^2{-}NH{-}NH^2 + C^2H^5{-}OH + H^2O.$$

$$\text{II.}\quad C^6H^2(NO^2)^3{-}O{-}C^2H^5 + NH^2{-}NH^2,\ H^2O = \\ = C^6H^2(NO^2)^3{-}NH{-}NH^2 + C^2H^5{-}OH + H^2O.$$

Per l'etere della trinitroresorcina la reazione si effettua invece sopra un solo gruppo —O—C^2H^5 secondo la seguente equazione:

$$C^6H(NO^2)^3\begin{cases} O{-}C^2H^5 \\ O{-}C^2H^5 \end{cases} + H^2N{-}NH^2,H^2O = C^6H(NO^2)^3\begin{cases} O{-}C^2H^5 \\ NH{-}NH^2 \end{cases} + \\ + C^2H^5{-}OH + H^3O.$$

Tutte le analisi e tutte le esperienze conducono a questa conclusione.

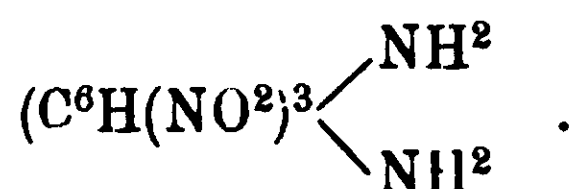
Naturalmente feci dapprima reagire una molecola di etere su due di idrato d'idrazina; esperimentai cambiando le condizioni di temperatura, agendo, sia a freddo, sia riscaldando a bagno maria con refrigerante a ricadere la soluzione alcoolica delle due sostanze, sia riscaldando a temperatura più elevata in tubo chiuso.

Tentai anche con soluzioni più concentrate ; ma, comunque io abbia variato le condizioni della reazione, il risultato finale è stato sempre il medesimo salvo un rendimento minore ed una grande quantità di prodotti secondari catramosi quando io ho spinto la

temperatura ad un grado più elevato di quello dell'ebollizione della soluzione alcoolica.

Tale comportamento contrario alle mie previsioni mi sembrò in ogni modo non del tutto privo d'importanza, poichè, considerando la formola della trinitroresorcina si osserva come gli ossidrili rispettivamente ai gruppi nitrici si trovino in posizione equivalente e quindi ugualmente influenzati dai gruppi nitrici.

In queste condizioni è notevole come l'idrato d'idrazina non si comporti nella stessa guisa che l'ammoniaca che fornisce in queste circostanze la 2,4,6-trinitrometafenilendiammina

$$(C^6H(NO^2)^3\langle{}^{NH^2}_{NH^2} .$$

In questa nota descrivo la 2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazina e qualche suo derivato.

Come ho già esposto le prime esperienze che hanno preceduto lo studio dell'azione dell'idrato d'idrazina sull'etere della trinitroresorcina furono fatte sull'etere picrico e sul 2,4-dinitrofenato etilico.

Una soluzione alcoolica di picrato di etile in quantità proporzionale al suo peso molecolare fu mescolata ad una soluzione pure alcoolica [1] d'idrato d'idrazina in proporzioni tali che le due sostanze reagissero fra loro a molecole uguali.

La mescolanza fu fatta a freddo ed immediatamente il liquido si colorò in bruno molto carico.

Lasciai a sè alla temperatura ordinaria per circa 12 ore, trascorse le quali trovai che le pareti del recipiente erano tapezzate da numerosi aghetti splendenti a riflessi azzurrognoli.

Le proprietà ed i caratteri di questi cristalli corrispondevano esattamente a quelli della picrilidrazina ottenuta dal cloruro di picrile: anzi con questo metodo si ottiene un migliore rendimento ed un prodotto immediatamente quasi puro.

Ugualmente si comportava l'etere del 2,4-dinitrofenolo con la

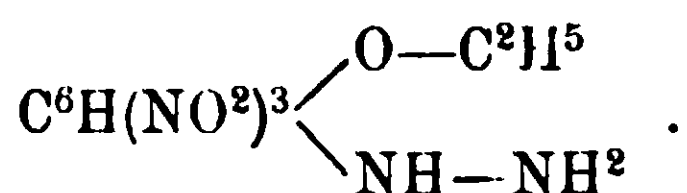
[1] L'alcool era della densità 99,5.

sola differenza che un leggero riscaldamento agevolava di molto la reazione.

Verificato così che il comportamento di questi eteri era uguale a quello degli eteri degli acidi carbossilici, cominciai le esperienze sull'etere etilico della trinitroresorcina che preparai secondo le indicazioni conosciute per azione del joduro di etile sul sale di argento della trinitroresorcina.

Come ho accennato feci dapprima reagire due molecole d'idrato d'idrazina su di una di etere; ma non essendo riuscito ad ottenere il composto previsto non mi dilungo a descrivere i vari tentativi fatti e passo alla preparazione e descrizione della sostanza che ho costantemente ottenuto comunque operassi.

2,4,6-Trinitrometaetossifeninilidrazina

$$C^6H(NO^2)^3 \begin{cases} O-C^2H^5 \\ NH-NH^2 \end{cases}.$$

Questo composto si ottiene facilmente mescolando molecole eguali di una soluzione etereo-alcoolica assoluta (¹) di etere resorcinico con una soluzione pure alcoolica di idrato d'idrazina.

Il liquido assume tosto una colorazione bruna che aumenta con il tempo.

Si lascia che la reazione proceda lentamente a freddo per circa 24 ore dopo di che il liquido filtrato si evapora a dolce calore sino quasi a siccità.

Si depositano delle croste cristalline giallo-sporche miste a laminette gialle che sono di etere trinitroresorcinico che non ha preso parte alla reazione.

Il tutto viene posto a digerire con etere, quindi filtrato e lavato a più riprese con lo stesso liquido.

La polvere cristallina risultante viene cristallizzata dall'alcool o meglio dal cloroformio bollente, da cui si ottengono piccoli cristallini giallo rossastri che fondono a circa 173° dando un liquido

(¹) La solubilità dell'etere etilico della trinitroresorcina non essendo molto grande in alcool freddo, viene agevolata con etere etilico per non avere soluzioni alcooliche troppo diluite.

bruno che quasi immediatamente si decompone con forte sviluppo gassoso.

La sostanza ottenuta è solubile assai in alcool, molto in etere acetico, poco solubile nel cloroformio freddo, mediocremente nel caldo.

Solubile assai in acido acetico, pochissimo in etere e benzina.

È insolubile in acqua, solubile negli alcali, con decomposizione.

Con gli acidi non forma sali.

L'analisi ha fornito le cifre seguenti :

I. gr. 0,190 di sostanza svilupparono cc. 40,2 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 754 mm.

II. gr. 0,183 diedero di azoto cc. 38,4 a 15° ed alla pressione di 754 mm.

III. gr. 0,2602 diedero gr. 0,318 di CO^2 e gr. 0,0742 di H^2O.

Da cui si ha in 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$CH(NO^2)^3\langle^{OC^2H^5}_{NH-NH^1}$
H	24,47	24,38	24,39
C	33,32	—	33,44
N	3,16	—	3,13

Per stabilire l'esattezza della formola attribuita a questa sostanza, formola che del resto concorda con i risultati analitici esposti e con quelli ottenuti da qualche suo derivato, l'ho sottoposta a qualche saggio qualitativo che ho ritenuto sufficiente, avuto anche riguardo alla non grande quantità di sostanza di cui disponevo che non mi permetteva di far saggi ulteriori.

A questo scopo feci bollire per qualche tempo in apparecchio a ricadere circa 6 gr. di sostanza con la quantità calcolata di soluzione acquosa di potassa e quindi distillando raccolsi le prime porzioni di liquido. In questo riscontrai la presenza dell'alcool etilico per mezzo della nota reazione dell'jodoformio.

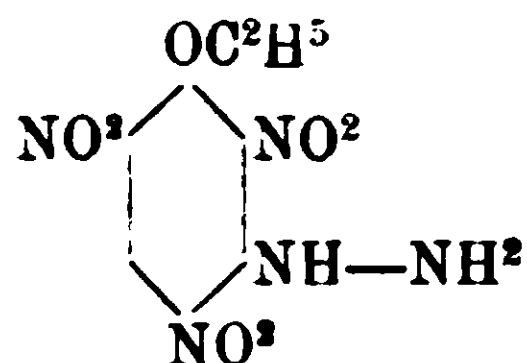
Ciò confermava la presenza nella molecola del gruppo $—OC^2H^5$.

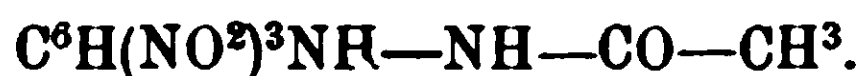
Il liquido residuo, bruno carico, fu acidulato con acido solforico che provocò la formazione di un leggiero precipitato.

Il tutto fu dibattuto con etere e per evaporazione del medesimo

separai dei piccoli cristalli gialli che presentavano gli stessi caratteri ed un punto di fusione eguale a quello della trinitroresorcina.

Per cui si può con sicurezza stabilire, che essendo cognita la costituzione della trinitroresorcina la formola che spetta alla mia sostanza è la seguente:

```
          OC²H⁵
         /\
    NO² /  \ NO²
       |    |
       |    |
        \  / NH—NH²
         \/
        NO²
```

Acetil-2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazina

$C^6H(NO^2)^3NH—NH—CO—CH^3$.

Questa sostanza fu ottenuta sciogliendo l'idrazina in acido acetico glaciale e facendo bollire la soluzione per circa tre ore.

L' eccesso di acido acetico fu evaporato e poichè anche in soluzione concentrata e fredda, la soluzione non accennava a cristallizzare vi fu aggiunto un eccesso di acqua. Si formò un copioso precipitato giallo che fu raccolto e disciolto in alcool.

Il miglior mezzo per ottenerlo puro fu di precipitarlo ripetutamente con acqua dalle sue soluzioni alcooliche sino ad avere un prodotto a punto di fusione costante.

Si presenta sotto forma di una polvere, formata da minutissimi cristalli aghiformi di un color giallo chiaro.

Si fonde a 179° ed è molto solubile in acido acetico ed alcool; assai in etere acetico, poco in cloroformio, pochissimo in etere.

All'analisi si ebbero le cifre seguenti:

I. gr. 0,125 di sostanza fornirono di N cc. 22,6 a 17° ed alla pressione di 758 mm.

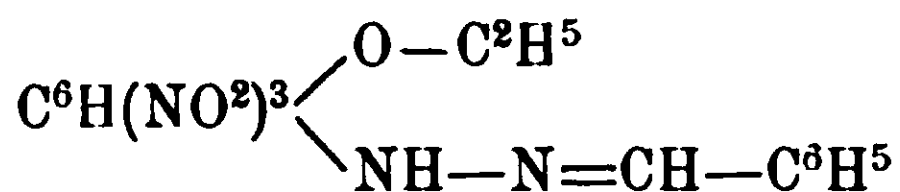
II. gr. 0,301 di sostanza diedero gr. 0,402 di CO^2 e gr. 0,092 di H^2O.

Da cui si ha in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H(NO^2)^3 \langle {OC^2H^5 \atop NH—NH—CO—CH^3}$
C	36,41	36,43
H	3,39	3,34
N	21,32	21,27

PRODOTTI DI CONDENSAZIONE CON LE ALDEIDI [1].

Benziliden-2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazone

$$C^6H(NO^2)^3 \begin{cases} O-C^2H^5 \\ NH-N=CH-C^6H^5 \end{cases}$$

L'idrazina fu disciolta in acido acetico allungato e bollente ed a questa soluzione si aggiunse un eccesso di aldeide benzoica e si protrasse l'ebullizione per qualche minuto.

Per raffreddamento si separarono dei minutissimi cristallini aghiformi di un bel colore giallo d'oro, fusibili a circa 228°, pochissimo solubili in alcool ed etere, assai in acido acetico.

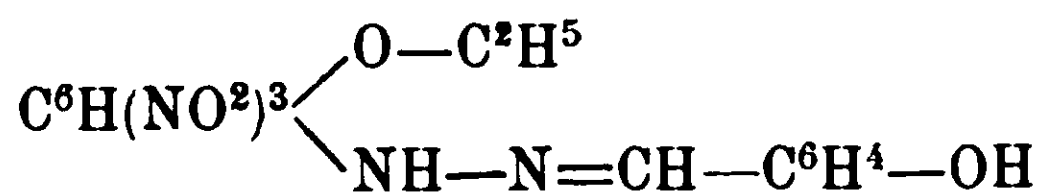
Gr. 0,190 di sostanza fornirono cc. 30,4 di N a 14° ed alla pressione di 748 mm.

Gr. 0,3004 di sostanza dettero gr. 0,177 di CO^2 e gr. 0,0945 di H^2O.

Da cui si ha in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H(NO^2)^3 \begin{cases} O-C^2H^5 \\ NH-N=CH-C^6H^5 \end{cases}$
C	48,20	48,00
H	3,49	3,46
N	18,52	18,66

Ortoossibenziliden-2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazone

$$C^6H(NO^2)^3 \begin{cases} O-C^2H^5 \\ NH-N=CH-C^6H^4-OH \end{cases}$$

Ottenuto analogamente al precedente questo prodotto si presenta in cristallini sottili di color giallo arancio fusibili a circa 217-218°. pochissimo solubili in alcool, etere e cloroformio: poco in etere acetico, assai in acido acetico.

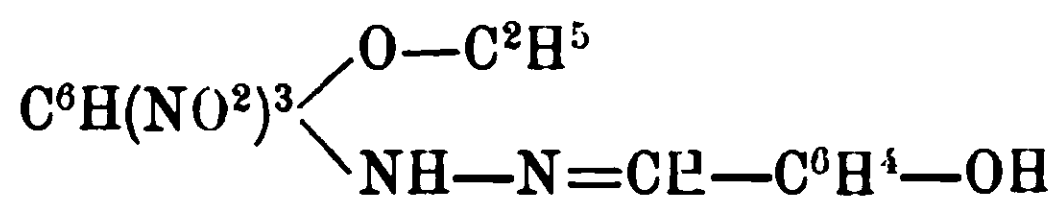
Gr. 0.2942 di sostanza fornirono cc. 45 di N a 18° ed alla pressione di 758 mm.

[1] La poca quantità di prodotto di cui disponevo mi ha permesso di preparare solamente questi pochi che ora descrivo.

Da cui si ha in 100 parti :

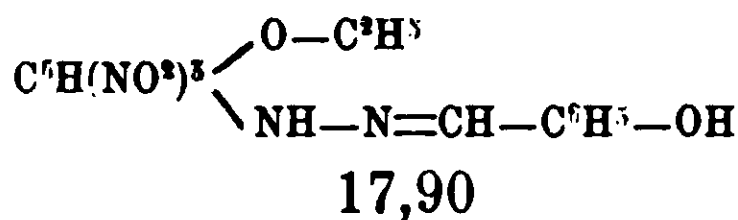
	trovato	calcolato
N	17,97	17,90

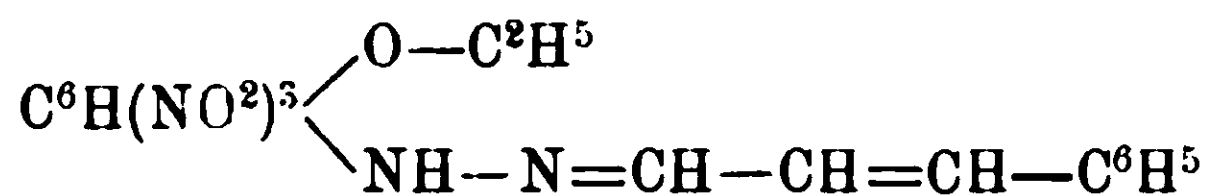
Paraossibenziliden-2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazone

$$C^6H(NO^2)^3\left\langle\begin{array}{l}O-C^2H^5\\NH-N=CH-C^6H^4-OH\end{array}\right.$$

Anche esso ottenuto come i precedenti, è in cristallini di color rosso cupo splendenti, fusibili a 231°, pochissimo solubili in alcool, etere, cloroformio: poco in etere acetico, mediocremente in acido acetico.

Gr. 0,2102 di sostanza dettero cc. 32 di N a 17° ed alla pressione di 760 mm.

Da cui si ha in 100 parti :

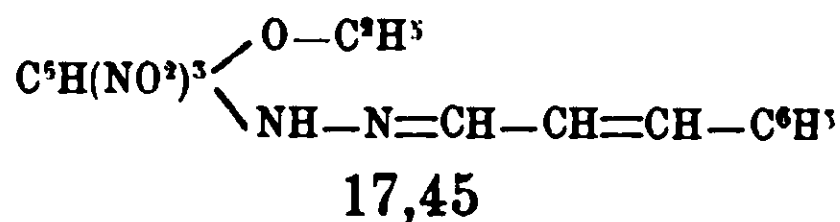
	trovato	calcolato per $C^6H(NO^2)^3\left\langle\begin{array}{l}O-C^2H^5\\NH-N=CH-C^6H^5-OH\end{array}\right.$
N	18,00	17,90

Cinnamiliden-2,4,6-trinitrometaetossifenilidrazone

$$C^6H(NO^2)^3\left\langle\begin{array}{l}O-C^2H^5\\NH-N=CH-CH=CH-C^6H^5\end{array}\right.$$

Ottenuto come sopra è una polvere cristallina rosso mattone, fusibile a circa 200-201°, pochissimo solubile in alcool ed in etere, assai in etere acetico, cloroformio ed acido acetico.

Gr. 0,235 di sostanza fornirono cc. 35 di N a 21° ed alla pressione di 758 mm.

Da cui si ha in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^5H(NO^2)^3\left\langle\begin{array}{l}O-C^2H^5\\NH-N=CH-CH=CH-C^6H^5\end{array}\right.$
N	17,36	17,45

Pavia. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1895.

Sui composti di platosomonodiammina;

nota preliminare di A. COSSA.

(Giunta il 22 ottobre 1895)

Proseguendo nello studio dei derivati ammoniacali del platino, ho recentemente iniziato delle ricerche sulle combinazioni di platosomonodiammina; e con questa Nota mi propongo di farne conoscere i principali risultati finora ottenuti.

1° Oltrechè per le reazioni indicate da Clève nella sua classica Memoria sulle basi ammoniacali del platino [1], si formano, insieme ad altri prodotti, combinazioni di platosomonodiammina nelle reazioni seguenti:

a) Azione dell'acido cloridrico sul cloruro della prima base del Reiset.

b) Azione limitata dell'ammoniaca sul sale verde del Magnus, sui cloruri di platosammina, di platososemidiammina e sul cloruro doppio di platososemiammina e di potassio.

c) Azione del cloruro d'ammonio e del nitrato di ammonio in soluzione concentrata sul sale verde del Magnus e sul cloruro di platosammina.

2° Il metodo più conveniente, sotto il punto di vista della quantità del prodotto, per ottenere il cloroplatinito di platosomonodiammina, che è la materia prima che serve a preparare le altre combinazioni di questa base, consiste nel fare agire a caldo l'acido cloridrico sopra una soluzione acquosa di cloruro di platosodiammina. Avviene che questo sale, in una frazione che varia colla concentrazione dell' acido e colla durata della reazione, cede gradatamente ammoniaca all'acido cloridrico e si scinde nei cloruri di platosomonodiammina e di platososemidiammina. —Quando l'esperienza non è protratta oltre misura, la reazione avviene nettamente, senza formazione cioè di altri prodotti, e può essere rappresentata in modo generale dalla seguente equazione:

$$m\mathrm{Pt(NH_3)_4Cl_2} + n\mathrm{HCl} = p\mathrm{Pt(NH_3)_3Cl_2} + q\mathrm{Pt(NH_3)_2Cl_2} + n\mathrm{NH_4Cl}.$$

Nelle mie esperienze si teneva per un certo numero di ore, in

[1] " On ammoniacal platinum bases ", Stokholm, 1872.

un apparecchio a riflusso alla temperatura dell' acqua bollente, la soluzione contenente determinate quantità di cloruro della prima base del Reiset e di acido cloridrico. Raffreddata la soluzione, si separava il cloruro di platososemidiammina, che è insolubile alla temperatura ordinaria (q). Nel liquido filtrato e bollente si versa in eccesso una soluzione concentrata di cloroplatinito potassico. Il sale verde del Magnus che precipita immediatamente, lavato, essiccato e pesato, moltiplicato per il fattore 0,59 indica la quantità di cloruro della prima base del Reiset che non ha preso parte alla reazione, e così per differenza si ha la quantità: m. — Dalla soluzione separata dal sale verde, concentrata per evaporazione, si depone per raffreddamento il cloroplatinito di platosomonodiammina, e da questo si può desumere la quantità p del cloruro della stessa base.

Evidentemente il rapporto tra le due quantità p e q varia anch'esso colla concentrazione e colla durata della esperienza. — A parità di concentrazione, se si abbrevia la durata della reazione diminuisce naturalmente q rispetto a p; ma diminuendo in una più forte misura anche la quantità m, ne viene che la quantità assoluta di p riesce più piccola di quella che si avrebbe prolungando la durata dell'azione dell'acido cloridrico.

Ecco i risultati numerici dell'esperienza, che finora mi ha dato la massima quantità assoluta di cloroplatinito di platosomonodiammina. Impiegando dieci grammi di cloruro di platosodiammina cristallizzato sciolti in 150 cent. cubici di acqua distillata a cui aggiunsi 75 cent. cubici di acido cloridrico avente una densità eguale a 1,1982 a $+ 20^0$, dopo dieci ore di riscaldamento alla temperatura nell'acqua bollente, si ottennero:

Gr. 6,75 di sale verde del Magnus = 3,98 di cloruro del Reiset cristallizzato;

Gr. 3,20 di cloruro di platososemidiammina = 3,77 di cloruro del Reiset cristallizzato;

Gr. 2,70 di cloroplatinito di platosomonodiammina = 2,11 di cloruro del Reiset cristallizzato.

La differenza di grammi 0,14 tra la quantità impiegata di cloruro di platosodiammina, e la somma dei prodotti ottenuti, ragguagliati a questo sale, è trascurabile in questo genere di deter-

minazioni, e pertanto non infirma l'attendibilità della formola generale sovraesposta.

3° Il cloroplatinito di platosomonodiammina cristallizza in lamine di un bel color rosso a riflesso leggermente metallico, che rimangono completamente oscure tra i nicol incrociati, e da esse sorte nella luce convergente un'unica figura assiale ben centrata, avente il carattere della doppia rifrazione positiva.

Questo sale per l'azione dell'ammoniaca, dopo essersi cangiato in parte nel sale verde del Magnus, si scioglie completamente, e rimane totalmente trasformato in cloruro di platosodiammina.

Coll' acido nitrico reagisce assai facilmente, trasformandosi in una materia cristallina incolora, solubilissima nell'acqua e che ha la composizione e le proprietà di un nitrato di cloroplatinomonodiammina. Infatti la sua soluzione acquosa alla temperatura ordinaria non precipita col nitrato d'argento.

4° Finora si otteneva il cloruro di platosomonodiammina trattando con acido cloridrico concentrato il nitrato, che alla sua volta veniva preparato facendo agire il nitrato di argento sul cloroplatinito (1). — Dalle mie ricerche risulta che questo sale si può molto più agevolmente ottenere, versando in una soluzione bollente di cloroplatinito di platosomonodiammina una quantità equimolecolare di cloruro di platosodiammina. La reazione è quantitativa ed avviene secondo l'equazione seguente:

$$(Pt(NH_3)_3Cl_2)_2PtCl_2+Pt(NH_3)_4Cl_2=Pt(NH_3)_4Cl_2PtCl_2+2Pt(NH_3)_3Cl_2.$$

Evaporando la soluzione, separata dal sale verde del Magnus insolubile, si ottiene come residuo il cloruro di platosomonodiammina, che può essere facilmente e completamente purificato con una sola cristallizzazione. Esso costituisce dei prismi incolori, monoclini, aventi una lucentezza sericea, che sono solubilissimi nell'acqua e insolubili nell'alcool.

Il cloruro di platosomonodiammina per l'azione dell'acido cloridrico si trasforma assai facilmente in cloruro di platososemidiammina. Coll'ammoniaca cangiasi in cloruro di platosodiammina. Col cloroplatinato sodico produce un precipitato cristallino di colore

(1) Cleve, luogo citato.

rosso carico costituito da cloroplatinato di platosomonodiammina, che si decompone però prontamente anche alla temperatura ordinaria, riducendosi in cloroplatinito ed altri prodotti che non ho potuto ancora ben determinare.

Ricerca dell'argo nelle emanazioni terrestri.
I. Gas delle terme di Abano;

nota preliminare [1] di R. NASINI e F. ANDERLINI.

(Giunta il 9 settembre 1895).

Abbiamo intrapreso una serie di ricerche per constatare se nelle diverse emanazioni terrestri, specialmente in quelle ricche di azoto, c'è contenuto o no l'argo. Ci sembra che questo soggetto offra un certo interesse, specialmente considerando che i vegetali e gli animali non contengono che azoto: l'essere o no accompagnato da argo l'azoto delle emanazioni terrestri potrebbe darci indizi molto sicuri sopra l'origine di esse, potrebbe dirsi se esse provengono dall'aria o dalla decomposizione di sostanze organiche o di azoturi. Naturalmente abbiamo anche intraprese delle esperienze di confronto coll'aria atmosferica, giacchè sin qui nessuno si è occupato di ricercare se l'argo sia un costituente normale di essa e se la sua quantità sia da per tutto la stessa. Abbiamo cominciato il nostro studio dal gas che si svolge dalle acque termali di Abano e che il proprietario cav. avv. Giorgio Sacerdoti ci permise gentilmente di raccogliere: questo gas si sviluppa in grandissima quantità: possiamo calcolare che soltanto dalla sorgente centrale del Monte Irone, se ne abbiano dai due ai tre mila litri all'ora. È molto ricco in azoto e non contiene quasi affatto ossigeno: la sua composizione fu anche da noi recentemente stabilita ed è la seguente [2].

(1) Questa Nota fu presentata il giorno 17 loglio al R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere e Arti.

(2) R. Nasini e F. Anderlini, " Analisi chimica dell'acqua termale della sorgente del Monte Irone in Abano ". Padova, tipografia Crescini 1894 e pubblicato in qoesta Gazzetta chimica XXV, I, pag. 327.

In 100 volumi a 0° e 760 mm.

Idrogeno solforato	1,13
Anidride carbonica	10,73
Ossigeno.	0,40
Metano e piccole quantità di altri composti organici, probabilmente idrocarburi	12,00
Azoto.	75,74
	100,00

Esporremo a suo tempo e con tutte le particolarità i resultati delle nostre ricerche: per adesso non abbiamo esperimentato che su pochi litri del gas e perciò possiamo dire soltanto essere assai probabile che nel gas di Abano non sia contenuto argo: le ricerche istituite ora su larga scala ci permetteranno al più presto di pronunziarci con sicurezza. Intanto abbiamo già cominciato lo studio del gas che si svolge dai celebri soffioni boraciferi della Toscana e precisamente da quelli di Larderello, e che il Conte Florestano de Larderel con tanta cortesia ci concesse di raccogliere.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1895.

Azione dell'acido succinico sopra il p-amidofenolo ed i suoi eteri;

di A. PIUTTI.

(*Giunta il 1 settembre 1895*).

Due anni fa nei Rendiconti della R. Accademia delle scienze fisiche e matematiche di Napoli [1] pubblicai una Nota preliminare sull'azione delle anidridi ed acidi bibasici sopra il p-amidofenol ed eteri corrispondenti, come continuazione di più antichi lavori sull'azione dell'anidride ftalica sopra amidi ed amidofenoli [2].

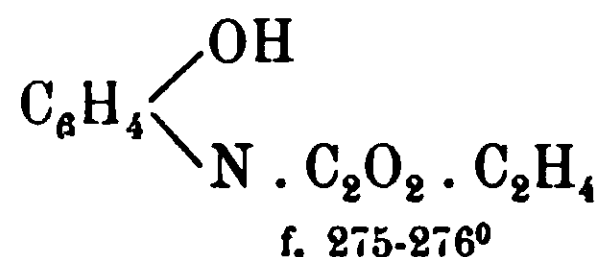
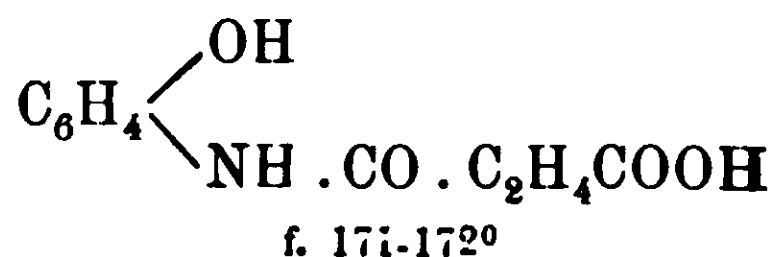
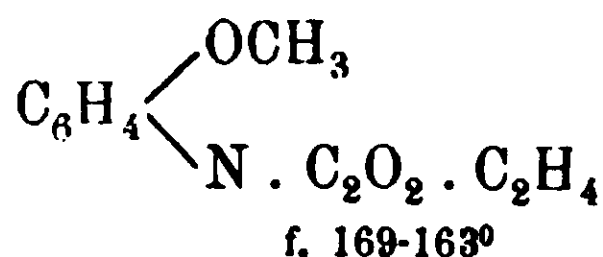
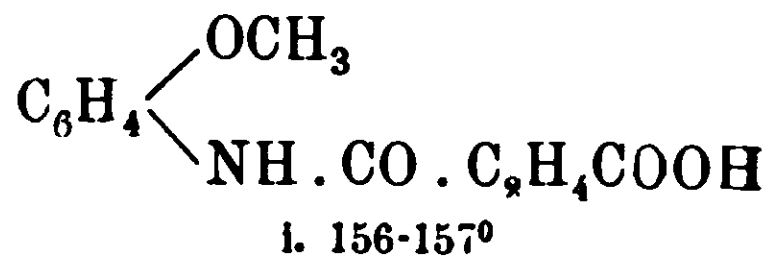
(1) Vol. 32, pag. 89 (1893).
(2) Gazz. chim. XVI, 251 (1886).

In questo caso però lo scopo del lavoro non era soltanto di studiare l'andamento della reazione, ma anche quello di preparare sostanze che eventualmente potessero con vantaggio sostituire nella pratica quei derivati monosostituiti del p-amidofenetolo e p-amidofenmetolo (fenacetina, metacetina), per i quali si era lamentata la insolubilità nell'acqua, l'impossibilità di formare sali e sopratutto l'azione troppo profonda sulla emoglobina del sangue.

Perciò in questa nota, dopo la parte chimica dei derivati ottenuti con l'acido succinico, riporto le conclusioni delle esperienze finora eseguite sull'azione fisiologica e sulla trasformazione nell'organismo della p-etossifenilsuccinimide, (fenosuccina) e dall'acido p-etossifenilsuccinamico, sotto forma di sale sodico (fenosuccinato sodico) i quali furono ampiamente sperimentati e corrisposero alle previsioni.

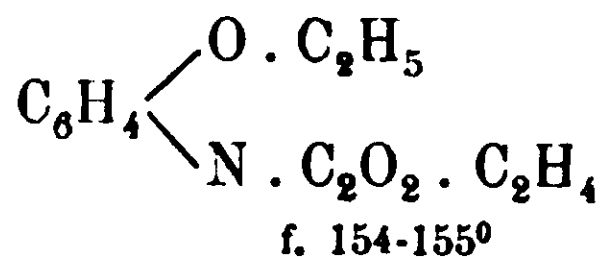
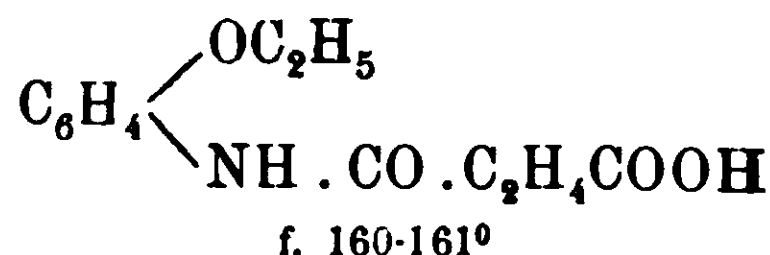
I prodotti succinici ottenuti coll'azione sugli amidofenoli furono i seguenti:

1° p-*ossifenilsuccinimide* (succinil-p-amidofenolo) — $C_6H_4\langle{}^{OH}_{N\,.\,C_2O_2\,.\,C_2H_4}$ f. 275-276°

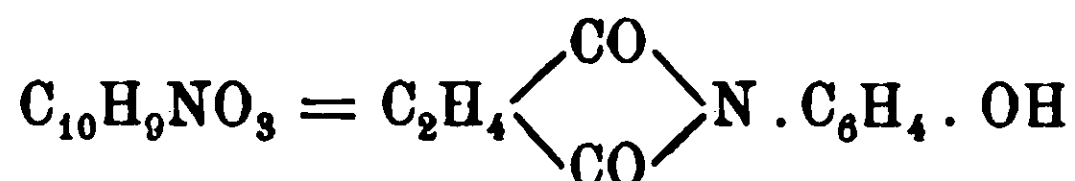
2° *Acido p-ossifenilsuccinamico* — $C_6H_4\langle{}^{OH}_{NH\,.\,CO\,.\,C_2H_4COOH}$ f. 171-172°

3° *p-metossifenilsuccinimide* (succinil-p-amidofenmetolo) — $C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{N\,.\,C_2O_2\,.\,C_2H_4}$ f. 169-163°

4° *Acido p-metossifenilsuccinamico* — $C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{NH\,.\,CO\,.\,C_2H_4COOH}$ f. 156-157°

5° *p-etossifenilsuccinimide* (succinil-p-amidofenolo) — $C_6H_4\langle{}^{O\,.\,C_2H_5}_{N\,.\,C_2O_2\,.\,C_2H_4}$ f. 154-155°

6° *Acido p-etossifenilsuccinamico* — $C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH\,.\,CO\,.\,C_2H_4COOH}$ f. 160-161°

I.

Derivati del p-amidofenolo.

1° *p-ossifenilsuccimide :*

$$C_{10}H_9NO_3 = C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \,.\, C_6H_4 \,.\, OH$$

Preparazione.—Dall'acido succinico e p-amidofenolo. Le due sostanze in quantità equimolecolari si scaldano a bagno di acido solforico o di sabbia. A 140° comincia la fusione che è completa a 150° con sviluppo di acqua. A 170° la massa si rappiglia con aspetto cristallino e fortemente colorata in bruno. Si scioglie a bollore in acido acetico, si decolora con carbone animale e si fa cristallizzare.

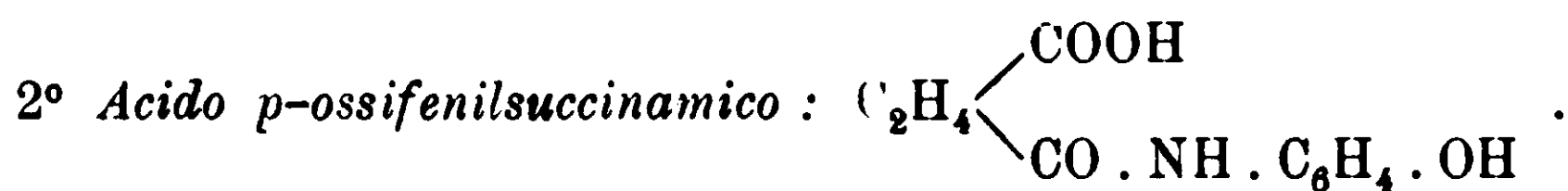
Proprietà.—Prismi splendenti incolori-cinerei, fusibili a 275-276°, insolubili in acqua ed etere, solubili in alcool, solubilissimi in acido acetico.

Analisi :

Sostanza gr. 0,2392 CO_2 gr. 0,5520 H_2O gr. 0,1028.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9NO_3$
C	62,93	62,82
H	4,77	4,71

2° *Acido p-ossifenilsuccinamico :* $C_2H_4\langle{}^{COOH}_{CO \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, OH}$.

Preparazione. — Si ottiene scaldando l'imide precedente con soluzione acquosa di potassa e quindi scomponendo con acido cloridrico il sale potassico ottenuto.

Proprietà. — È solubile in acqua, alcool ed acido acetico. Cristallizza dall'acqua bollente e si ottiene generalmente molto colorato in bruno, nè si giunge a decolorarlo completamente con carbone animale. Cristalli nitidi ed incolori si depositano, dopo molto tempo dalla soluzione acquosa diluita. Fonde a 171-172°.

Determinazione acidimetrica :

Sostanza gr. 0,2137 NaOH $\frac{N}{10}$ imp. cc. 10,1

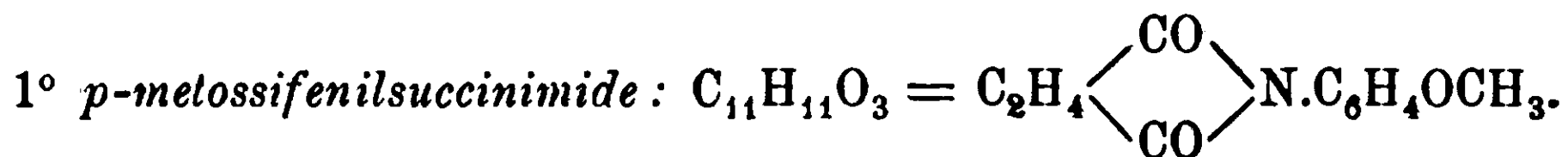
Ossia in 100 parti :

trovato	calcolato
18,96	19,14

Sali. — I sali alcalini di questo acido sono molto solubili in acqua e da essi per doppia decomposizione si ottengono gli altri. Il sale di bario è anche abbastanza solubile in acqua; quello di piombo è solubile in acqua calda, da cui cristallizza in belle scagliette splendenti; quello di argento dall' acqua calda cristallizza in prismi; quello di rame è insolubile o quasi nell' acqua calda e con ebollizione prolungata si riduce; è solubilissimo negli acidi minerali diluiti.

II.

Derivati dal p-amidofenmetolo (p-anieidina).

1° *p-metossifenilsuccinimide:* $C_{11}H_{11}O_3 = C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.C_6H_4OCH_3$.

Preparazione a). —Dal cloridrato di p-amidofenmetolo. 159,5 p. di cloridrato di p-a-fenmetolo e 118 p. di acido succinico si scaldano insieme fino a 190°. Si ottiene un liquido rosso-bruno, cristallino col raffreddamento. Si ricristallizza dall' alcool bollente. Rendimento quasi teorico.

b) Dalla metacetina : 165 p. di metacetina e 118 di acido succinico si scaldano insieme a bagno di sabbia a 240°, fino a che cessa lo sviluppo di acido acetico. Si scioglie la massa a bollore nell'alcool, da cui cristallizza per raffreddamento. Rendimento quasi teorico.

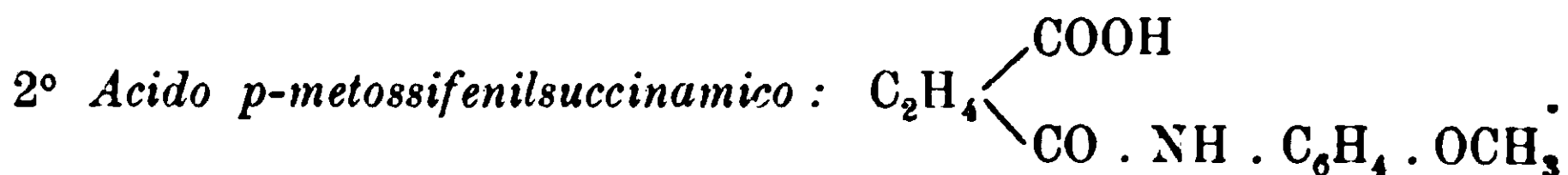
Proprietà. — Aghi prismatici incolori o poco colorati, fusibili a 162-163°, solubili specialmente a caldo nell'alcool e nell'acido acetico, quasi insolubili in acqua ed etere.

Analisi :

Sostanza gr. 0,2101 CO_2 gr. 0,4968 H_2O gr. 0,0970.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}O_3$
C	64,48	64,33
H	5,12	5,35

2° *Acido p-metossifenilsuccinamico :* $C_2H_4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3\end{matrix}$.

Proprietà. — Quest' acido che si ottiene come il corrispondente derivato dall'amidofenolo è solubile in acqua, alcool ed acido acetico; cristallizza dall'acqua calda in cristalli piccoli incolori o giallicci. Fonde a 156-157°.

Anche i suoi sali si comportano come quelli dell'acido ossifenilsuccinamico.

Determinazione acidimetrica :

I. sostanza gr. 0,1492   0,1696.

II. NaOH $\frac{N}{10}$ imp. cc. 6,8   cc. 7,68.

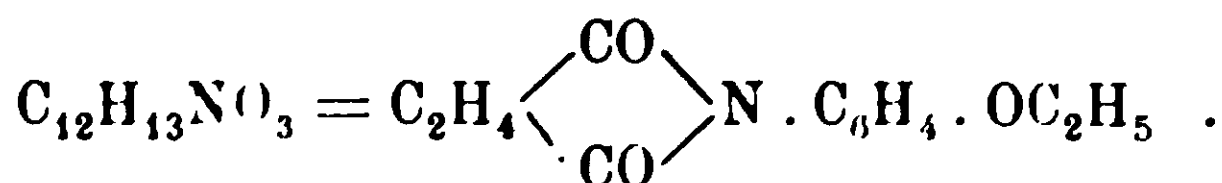
Ossia in 100 parti :

trovato		calcolato
I.	II.	
18,21	18,17	17,93

III.

Derivati dal p-amidofenetolo (p-fenetidina).

1° *p-etossifenilsuccinimide (fenosuccina)*

$$C_{12}H_{13}NO_3 = C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}N\,.\,C_6H_4\,.\,OC_2H_5 \quad .$$

Preparazione. — *a*) Dal cloridrato di p-amidofenetolo : 173,5 p. di cloridrato di p-a-fenetolo e 118 p. di acido succinico finamente polverizzati si scaldano insieme in un pallone a bagno di olio o sabbia a 180-190°, fino a che cessa lo sviluppo di acqua ed acido cloridrico. Si ottiene un liquido rosso-scuro, cristallino col raf-

freddamento: si scioglie in alcool bollente e si lascia cristallizzare. Rendimento quasi teorico.

b) Dalla fenacetina. Parti 170 di fenacetina e p. 118 di acido succinico si scaldano insieme a bagno di sabbia. Già prima di 100° la massa comincia a fondere; a 160° è oompletamente fusa in un liquido appena colorato in giallo. Al disopra di questa temperatura comincia lo sviluppo di acido acetico, che si fa copioso verso 200°. Si fa salire la temperatura fino a 245°, e si mantiene fino a che cessa lo sviluppo dell' acido. Si cristallizza il prodotto dall' alcool bollente. Rendimento teorico.

Proprietà. — Aghi prismatici incolori, fusibili verso 155°, insolubili nell' etere, solubili a 17° in 1317 parti di acqua, a 100° in 83,6 [1]. Si può perciò adoperare l'acqua bollente per la ricristallizzazione della sostanza, ma è preferibile l'alcool o l'acido acetico in cui si scioglie assai bene all'ebollizione e dà col raffreddamento cristalli prismatici splendenti.

Analisi :

Sostanza gr. 0,2265 CO_2 gr. 0,5504 H_2O gr. 0,1157.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato
C	66,27	65,75
H	5,67	5,93

Reazioni della fenosuccina :

1° Bollita con acido cloridrico si scompone in cloridrato di fenetidina ed acido succinico.

2° Scaldata fino sopra 150° con bisolfato potassico dà un sublimato di acido succinico in aghi bianchi splendenti, mentre nella parte fissa rimane solfato di fenetidina che si può riconoscere con cloruro ferrico.

3° Nell' acido nitrico concentrato si scioglie con colorazione gialla dando un derivato nitrurato.

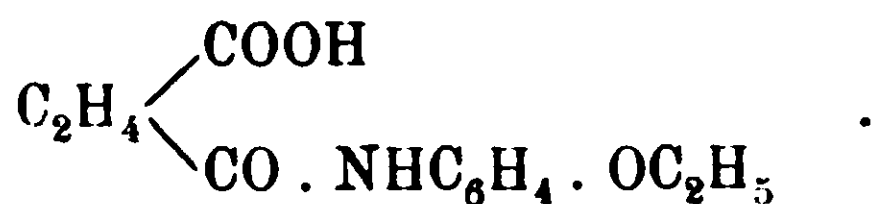
4° 50 mgr. di fenosuccina sciolti a caldo in 2,3 cc. di acido cloridrico, forniscono nel liquido allungato con acqua, una colorazione rosso-rubino per aggiunta di una goccia di acido cromico al 3 %.

[1] F. Carrescia, Tesi per la Laurea in Chimica e Farmacia.

5° Fusa con idrato potassico e sciolta in acqua la massa dà con ipoclorito di calcio una colorazione rossa che diviene mano mano più distinta.

6° L'acqua di calce recente e l'ammoniaca colorano in giallo paglierino una soluzione acquosa di fenosuccina. Aggiungendo un sale di chinina, la fluorescenza di quest'ultima, senza sparire del tutto, è sensibilmente impedita e per nuova aggiunta dei reattivi suddetti si ha una colorazione verde-azzurra molto persistente [1].

2° *Acido p-etossifenilsuccinamico :*

$$C_2H_4\begin{cases} COOH \\ CO\,.\,NHC_6H_4\,.\,OC_2H_5 \end{cases}$$

Proprietà. — Quest'acido, che si ottiene come quelli suddetti, è solubilissimo in alcool ed acido acetico, solubile in acqua calda, da cui cristallizza in belle scagliette madreperlacee, incolori, fusibili a 160-161°.

Determinazione acidimetrica :

Sostanza gr. 0,2032 NaOH $\frac{N}{10}$ imp. cc. 8,6.

Ossia in 100 parti :

trovato	calcolato
16,92	16,87

Reazioni.— Con acqua di cloro si colora in violetto. Con acqua di cloro ed ammoniaca si colora debolmente in giallo e, se è unito a solfato di chinina, impedisce la reazione della tallochinina.

Sali. —Il sale sodico è polveroso, bianco, solubilissimo in acqua e dalla soluzione non si separa che dopo completa o quasi evaporazione a b. m.

Una determinazione di sodio allo stato di solfato ha dato per: Gr. 2,017 di sostanza gr. 0,5554 di Na_2SO_4 corrispondente a gr. 0,17991 di sodio.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_2H_4\begin{cases} COONa \\ CO\,.\,NHC_6H_4.OC_2H_5 \end{cases}$
Na	8,91	8,88

[1] F. Carrescia, loco cit.

Gli altri sali che si ottengono per doppio scambio, sono analoghi a quelli degli acidi antecedenti.

AZIONE BIOLOGICA.

Come ho già detto, delle sostanze descritte quelle che vennero studiate farmacologicamente furono i derivati dalla fenetidina e specialmente la p-etossifenilsuccinimide (fenosuccina) e l'acido corrispondente, adoperato sotto forma di sale sodico.

Il Prof. Baldi dell' Università di Pavia, in alcune ricerche preliminari sulla rana trova che la fenosuccina a dosi medie dà origine a contrazioni toniche, spontanee o dietro stimoli, come avviene per la fenacetina, alcool, ecc. Le dosi piccole non provocano alcuno di questi fenomeni, che debbono considerarsi come dipendenti da aumento della eccitabilità spinale. Inoltre—e ciò è assai importante nella pratica — il sangue trattato con soluzione concentratissima di sale sodico dell'acido etossifenilsuccinamico oppure direttamente coll'imide, non presenta la stria di assorbimento della meta-emoglobina, a differenza della fenacetina.

Ma chi ha fatto uno studio completo ed accuratissimo sull'azione biologica di queste sostanze è stato il dottor Carlo Gioffredi, assistente nell'Istituto di Mat. medica e farmacologia di questa Università. In una delle ultime tornate della R. Accademia di medicina di Napoli presentò un lungo lavoro le cui conclusioni sono le seguenti :

1° La fenosuccina negli animali a sangue freddo, a dosi piuttosto elevate, produce in primo tempo paralisi dei movimenti volontarii ed esagerazione dei riflessi; in secondo tempo paralisi generale.

2° Il meccanismo di questa azione è dovuto a paralisi dell'encefalo e ad eccitamento del midollo spinale, che in seguito viene anch'esso paralizzato.

3° Gli animali superiori resistono a dosi molto alte di fenosuccina; il nosografismo di azione si avvicina molto a quello degli animali inferiori; prevalgono però i fenomeni paralitici.

4° La fenosuccina è una sostanza antipiretica capace di deprimere in un grado più o meno intenso la temperatura fisiologica (da 1 a 3 gradi).

5° Negli animali superiori la fenosuccina ha una spiccata azione sedativa.

6° Le dosi piccole di fenosuccina non hanno alcuna azione sul cuore e sulla respirazione; dosi alte invece producono una lieve diminuzione di frequenza tanto del polso che della respirazione.

7° La pressione non si modifica affatto con le piccole dosi di sostanza; le dosi medie producono un leggerissimo abbassamento di pressione; dosi altissime infine abbassano la pressione di 30-40 mm. di mercurio. Questo abbassamento è da mettersi tutto in dipendenza della vaso-dilatazione periferica.

8° Il meccanismo di azione dell' antipiresi da fenosuccina risiede su di un duplice ordine di fatti : la maggiore dispersione e la minore produzione di calore.

9° L'ipotermia delle piccole dosi è dovuta in massima parte alla maggiore dispersione, quella delle grandi dosi invece deve mettersi in rapporto prevalentemente con la minore produzione di calore.

10° La maggiore dispersione di calore è dovuta alla vaso-dilatazione periferica dipendente dall'azione del farmaco sulla parete vasale.

11° La diminuzione della termogenesi non sta in rapporto con l'azione del farmaco sui centri termici, nè cerebrali, nè sui presunti spinali.

12° La fenosuccina diminuisce la produzione di calore, perchè riduce ed ostacola i processi biochimici della cellula per azione diretta sulla loro attività nutritiva.

13° La fenosuccina *non ha alcuna azione sul sangue* anche se viene adoperata ad alte dosi; *nè induce ipoglobulia se viene giornalmente amministrata.*

14° Il derivato metilico, cioè la p-metossifenilsuccinimide, possiede la stessa azione biologica del derivato etilico, da cui differisce solamente nell'intensità di azione, essendo un po' meno energico.

Il dottor Carrescia studiando sotto la mia direzione il modo come la fenosuccina viene eliminata dall'organismo, ha constatato che questa sostanza, dopo l' assorbimento si trova dissociata nell' urina in acido succinico e fenetidina : la quale parzialmente si trasforma in eteri fenilsolfonici. Infatti determinando col metodo

di Salkowski, gli eteri fenilsolfonici nell'urina, egli ha trovato che questi subiscono un notevole aumento dopo l'uso della fenosuccina.

Esperienze terapeutiche vennero pure iniziate dallo stesso dottor Gioffredi nell'Ospedale di S. Maria della Pace ed i primi risultati sperimentali sono : che la fenosuccina, e specialmente il sale sodico fenosuccinico, riesce un buon antipiretico ed analgesico negli ammalati febbrili, ed è scevro di qualunque azione sul sangue, sul cuore e sulla respirazione, rappresentando così un vero antidoto fisiologico del processo febbrile, perchè esso agisce riducendo la ossidazione organica, per un'azione diretta sulla cellula e sui tessuti.

Tanto la fenossucina come il fenosuccinato sodico, viene preparato e messo in commercio dalla Farbwerke Meister Lucius e Bruning à Hochst-sur-Mein (Br. tedesco, 6889), la prima col nome di *pirantina*, il secondo con quello di *pirantina solubile*.

Napoli. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica. Agosto 1895.

Azione del jodio sopra immidi ed immidi sostituite;

di A. PIUTTI.

(*Giunta il 4 settembre 1895*).

Volendo preparare sostanze, che all'azione antitermica loro propria unissero quella del jodio, ho studiato il comportamento di questo metalloide sopra la p-etossifenilsuccinimide e sulla p-metossifenilsuccinimide.

Operando con soluzioni acetiche di immide e soluzioni acquose concentrate di jodio nel joduro di potassio, in presenza o meno di acido cloridrico, si ottengono sostanze assai ben cristallizzate contenenti per 2 molecole di immide 2 atomi di jodio ed 1 molecola di joduro di potassio, corrispondenti cioè alla formola :

$$(\mathrm{Imm})_2\mathrm{KJ} \,.\, \mathrm{J}_2 \;.$$

Questo inatteso risultato mi condusse a provare il caso più semplice della succinimide, la quale, trattata nello stesso modo, fornì

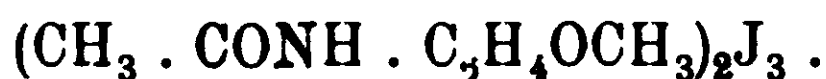
invece un composto contenente per 4 molecole d'immide 3 atomi di jodio ed 1 molecola di joduro potassico, corrispondente cioè alla formola:

$$(Imm)_4KJ . J_3 .$$

Questi composti jodurati presentano molta analogia col derivato jodurato della fenacetina, che il dottor Scholvien ([1]) preparò facendo agire soluzioni acquose concentrate di joduro potassico jodurato sopra una soluzione acetica di fenacetica in presenza di acido cloridrico, ma in questo caso il composto, come risulta dalle analisi del dottor Scholvien, e come io stesso ho verificato, non rinchiude joduro di potassio e contiene per 2 molecole di fenacetina tre atomi di jodio, cioè corrisponde alla formola:

$$(CH_3 . CONH . C_6H_4 . OC_2H_5)_2J_3.$$

Sembra quindi che i derivati del paramidofenetolo con radicali di acidi monobasici non dieno derivati contenenti KJ, poichè il corrispondente composto della metacetina, che non ho trovato descritto e che si forma pure facilmente nello stesso modo, ha egualmente la formola:

$$(CH_3 . CONH . C_6H_4OCH_3)_2J_3 .$$

Ho fatto molte altre prove sia con immidi semplici, o con immidi sostituite con diversi joduri; ma in questa nota mi limito a riferire soltanto sui derivati della succinimide che promettono di avere applicazioni nella pratica ([2]) come risulta dalle esperienze fin qui fatte e che pure riferisco. Merita pure di essere notato che le soluzioni acetiche di questi derivati jodurati sono reattivi molto sensibili degli alcaloidi ed anche più sensibili del joduro potassico jodurato (reattivo di Bouchardat) come ha provato il signor Simonelli ([3]) per la chinina e brucina.

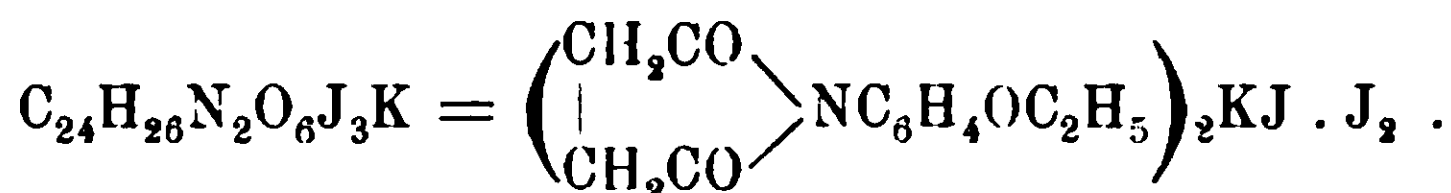
([1]) Pharm. Cent. 1891, p. 311-313. — Un. Pharm. 1891, p. 218.

([2]) Brev, tedesco F 6890. Farbwerke M. Lucius & Brüning.-Brev, Franc. 232135, Comp.ie Parisienne del colori di anilina.

([3]) Tesi per la Laurea in Chimica e Farmacia.

I.

Derivato jodurato della p-etossifenilsuccinimide

$$C_{24}H_{26}N_2O_6J_3K = \left(\begin{matrix}CH_2CO \\ | \\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>NC_6H_4OC_2H_5\right)_2 KJ \,.\, J_2 \,.$$

Preparazione.— Parti 60 di p-etossifenilsuccinimide si sciolgono in 200 p. di acido acetico glaciale, indi si addizionano a caldo con una soluzione di 80 p. di jodio e 50 p. di KJ in p. 50 di acqua. Se rimane indisciolto un po' di J e KJ, si finisce di sciogliere con poco acido acetico diluito caldo e si aggiunge la soluzione alla precedente. Col raffreddamento si depone il composto jodurato in cristalli, che si separano per decantazione dalle acque madri, si lavano con acido acetico e si raccolgono sopra imbuti con cono di platino, possibilmente alla tromba, e si fanno seccare all'aria o nel vuoto dopo averli asciugati fra carta bibula.

Rendimento abbondante.

Volendo purificare il composto, basta cristallizzarlo dall' acido acetico glaciale badando di non portare il liquido all' ebollizione per non perdere jodio.

Proprietà. — Cristalli fusibili a 175^0, di color nero splendente, per trasparenza rosso-rubino, triturati danno una polvere rossa inalterabile all'aria secca, solubilissimi in alcool ed acido acetico, poco nell' acqua, nella quale soluzione e nelle precedenti acquose si dissocia in p-etossifenilsuccinimide e KJ jodurato.

I cristalli, secondo le osservazioni del Prof. E. Scacchi appartengono al sistema rombico:

$$a : b : c = 1,45320 : 0,88732.$$

Forme osservate:

A	C	*m*	*n*	*o*	*s*
(100)	(001)	(110)	(011)	(111)	(211)

Combinazioni principali rinvenute:

mn = (110) (011).
A*mn* = (100) (110) (011).
A*mn*C = (100) (110) (011) (001).
A*mn*C*os* = (100) (110) (011) (111) (211).

Analisi :

I. *Titolazione del jodio con iposolfito sodico :* indicatore salda di amido.

I. gr. 0,0986 di sostanza in soluzione acqu. alcool : iposolfito impiegato cc. 29 (1 cc.=mgr. 1,004 di J); J corrisp. mgr. 29,111, ossia J $^0/_0$ 29,53.

II. gr. 0,257 di sostanza in soluzione acquosa acetica : iposolfito impiegato cc. 6,1 (1 cc. = mgr. 12,5692 di J); J corrispondente mgr. 76,672, ossia J $^0/_0$ 29,83.

II. *Determinazione J col metodo Piria modificato da Schiff :* allo stato di AgJ per pesata.

Sostanza	*AgJ*	*J corrisp.*	*J* $^0/_0$
gr. 0,1779	gr. 0,1468	0,079336	44,59.

III. *Determinazione J labile, sostanza organica e residuo fisso (KJ).*

1° Per questa determinazione gr. 0,8834 di sostanza :

a) Si sono evaporati con acqua in capsula di platino fino a peso costante : la perdita di peso (J labile), è stata di gr. 0,2549, ossia J $^0/_0$ 20,86.

b) Il residuo ripreso con acqua calda venne filtrato attraverso filtro tarato raccogliendo il liquido in capsula di platino tarata. Quindi venne pesato il filtro seccato a 100° contenente la sostanza organica (p-etossifenilsuccinimide): il peso di questa fu gr. 0,3289.

Pesata infine la capsula dopo evaporazione del liquido fino a peso costante nella stufa a 100° e poi ancora dopo calcinazione del residuo secco, si ottennero due numeri la differenza dei quali indica la sostanza organica disciolta eguale a :

gr. 0,1098

che insieme alla quantità di prima

cioè gr. 0,3289

dà per totale gr. 0,4387 ossia $^0/_0$ 51,4.

c) Il peso del residuo della calcinazione (KJ)=gr. 0,1631 ossia $^0/_0$ 19,11.

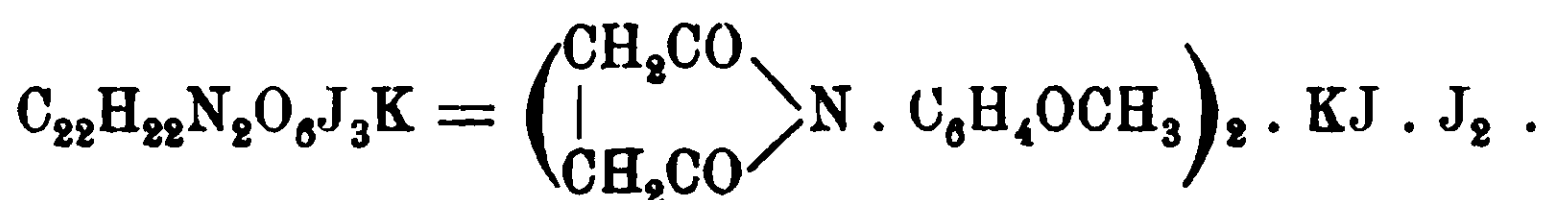
2° Gr. 0,4987 di sostanza vennero scomposti in capsula di platino a temperatura non molto elevata ; indi il residuo di carbone e KJ venne lisciviato con acqua ed il KJ evaporato e seccato in capsula di platino tarata: peso del KJ ottenuto gr. 0,0967 ossia $^0/_0$ 19,39.

Ossia in 100 parti :

	trovato			calcolato per $(C_{12}H_{12}NO_3)_2KJ . J_2$
Jodio labile (J^2)	29,68	29,83	29,86	29,60
KJ	19,11	—	19,39	19,34
Jodio totale (J_3)	44,59	—	—	44,40
$(C_{12}H_{12}NO_3)_2$	51,4	—	—	51,06

II.

Derivato jodurato della p-metossifenilsuccinimide.

$$C_{22}H_{22}N_2O_6J_3K = \left(\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix} \!\!\!> N . C_6H_4OCH_3 \right)_2 . KJ . J_2 .$$

Preparazione. — Parti 40 di metossifenilsuccinimide si sciolgono in 100 p. di acido acetico glaciale a bollore e vi si aggiunge una soluzione calda di 60 p. di J e di 50 di KJ in 25 p. di acido acetico glaciale e 25 di acqua. Dopo 12 ore cristallizza il derivato jodurato (p. 60), che si raccoglie e si secca come il precedente.

Proprietà. — Cristalli neri, per trasparenza rosso-rubino, fusibili a 150°. Si compnrta coi solventi, come il derivato etilico, è però meno stabile, e non si può lavare nè cristallizzare dall'acido acetico perchè si dissocia e non si forma che in presenza di J e KJ, adoperando la minor quantità di acqua possibile.

I cristalli, come ha osservato il Prof. Scacchi, sono monoclini :

$$a : b : c = 1,42472 : 1 : 0,91861$$
$$\beta = 87^0,4'.$$

Forme osservate :

A	C	*m*	*n*
(100)	(001)	(110)	(011)

Combinazioni rinvenute :

mn = (110) (011) (001) (100).
*mn*CA = (110) (011).

Analisi :

I. *Titolazione J labile con iposolfito :* (1 cc. = mgr. 1,004 di J) indicatore salda d'amido.

Sostanza	*iposolfito impiegato*	*J corrispondente*	*J* $^0/_0$
I. gr. 0,218	cc. 64,6	gr. 0,064858	29,7.
II. gr. 0,130	cc. 38,6	gr. 0,03875	29,81.

II. *Determinazione J totale : metodo Piria modificato da Schiff :* come AgJ per pesata.

Sostanza	*AgJ ottenuto*	*J corrispondente*	*J* $^0/_0$
Gr. 0,1753	gr. 0,1475	gr. 0,07971	46,04.

III. *Determinazione J labile sostanza organiche e KJ.*—Si segue lo stesso metodo del composto precedente: sopra gr. 0,9744 di sostanza.

a) Perdita di peso (J labile) dopo evaporazione, con acqua gr. 0,297 ossia J $^0/_0$ 30,48.

b) Sostanza organica raccolta sul filtro gr. 0,4544
Sostanza organica disciolta gr. 0,0273
Totale gr. 0,4817 ossia $^0/_0$ 49,44

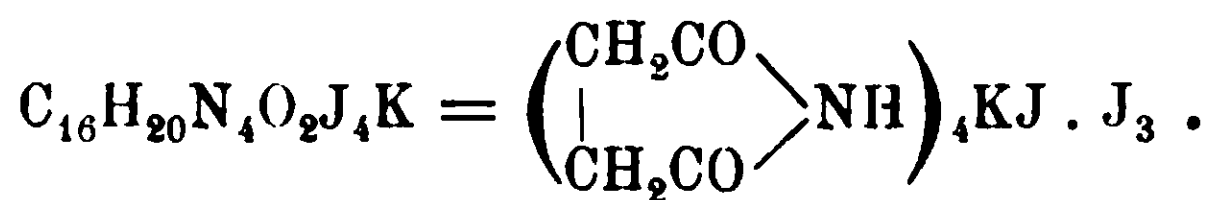
c) Residuo della calcinazione (KJ) gr. 0,1951 ossia $^0/_0$ 20,02.

Ossia in 100 parti :

	trovato			calcolato per $(C_{11}H_{11}NO_3)_2KJ$, J_2
Jodio labile (J_2)	29,75	29,81	30,48	30,60
KJ	20,02	—	—	20,00
Jodio totale (J_3)	46,04	—	—	45,90
$(C_{11}H_{11}NO_3)_2$	49,44	—	—	49,40

III.

Derivato judurato della succinimide

$$C_{16}H_{20}N_4O_2J_4K = \left(\begin{matrix}CH_2CO \\ | \\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>NH\right)_4 KJ \,.\, J_3 \,.$$

Preparazione. — Parti 20 di succinimmide sciolte in p. 100 di acido acetico glaciale vengono addizionate con una soluzione di 25 p. di J e 16 di KJ sciolte in 30-40 p. di acqua. Mescolate le soluzioni si depone col raffreddamento e riposo il composto jodurato

in grosse tavole e prismi monoclini di color rosso-scuro. Buon rendimento.

Il deposito è favorito dall'aggiunta alla soluzione di qualche cristallo della sostanza stessa.

Proprietà. — Fonde a 145°. Si può cristallizzare dall'alcool.

I cristalli, secondo le osservazioni fatte dal prof. E. Scacchi appartengono al sistema monoclino:

$$a : b : c = 0,99278 : 1 : 0,98282$$
$$\beta = 74^{0},16'.$$

Forme osservate:

A	C	*m*	*o*	*q*	*p*
(100)	(001)	(110)	(111)	(221)	$(22\bar{1})$

Principali combinazioni rinvenute:

C*mp* = (001) (110) $(22\bar{1})$
C*mop* = (001) (110) (111) $(22\bar{1})$
C*mop*A = (001) (110) (111) $(22\bar{1})$ (100)
C*mpoq* = (001) (110) $(22\bar{1})$ (111) (221)

Analisi:

I. *Determinazione del jodio labile.* — Nella titolazione con iposolfito sodico, circa i $^{3}/_{4}$ del jodio labile soltanto si possono determinare, come risulta dalle seguenti prove:

	Sostanza	*iposolfito cc.=mgr. 1,004 di J)*	*J corr.*	*J* $^{0}/_{0}$
I.	gr. 0,1092	cc. 34,35	mgr. 34,48	31,57
II.	gr. 0,3526	cc. 110,3	mgr. 110,7412	31,40

Ho dovuto perciò determinare la perdita di jodio nella evaporazione della sostanza con acqua in capsula di platino.

Gr. 0,4354 di sostanza perdono gr. 0,1708 di jodio, ossia $^{0}/_{0}$ 39,23.

II. *Determinazione del jodio totale* (metodo Piria modificato da Schiff: come AgJ per pesata.

	Sostanza	*AgJ ottenuto*	*J corrispondente*	*J* $^{0}/_{0}$
I.	gr. 0,1632	gr. 0,1571	0,07639	52,05
II.	gr. 0,1898	gr. 0,1822	0,098465	51,87
III.	gr. 0,3584	gr. 0,3403	0,183907	51,31

III. *Determinazione del residuo fisso* (KJ).

I. gr. 0,4354 di sostanza calcinata dettero residuo gr. 0,077 ossia °/₀ 17,59.

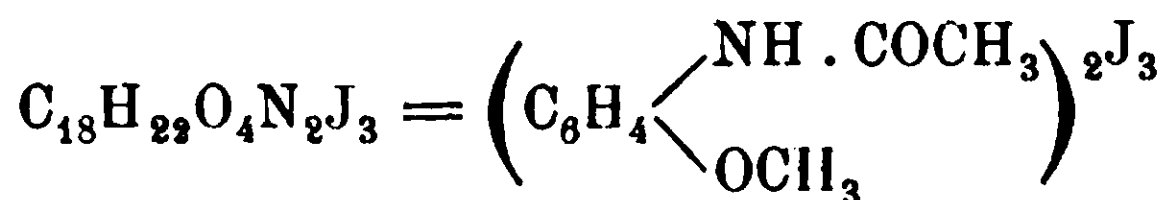
II. gr. 0,1617 di sostanza calcinata dettero residuo gr. 0,0288 ossia °/₀ 17,81.

Ossia in 100 parti :

	trovato			calcolato per $(C_4H_5NO_2)_4KJ . J_3$
Jodio labile (J_3)	31,57	31,40	39,23	40,48
Jodio totale (J_4)	52,05	51,87	51,31	53,87
KJ	17,59	17,81	—	17,60

IV.

Derivato jodurato della metacetina

$$C_{18}H_{22}O_4N_2J_3 = \left(C_6H_4\begin{matrix} NH . COCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right)_2 J_3$$

Preparazione. — Ad una soluzione fatta a b. m. di gr. 30 di metacetina in gr. 250 di acido acetico ed addizionata con 45 gr. di acido cloridrico in 150 di acqua, si aggiunge una soluzione calda di gr. 36 di jodio e 72 di KJ in 100 gr. di acqua.

Col raffreddamento il derivato jodurato si depone in lamine rosso-bruno che vengono cristallizzate dall'acido acetico, si ottengono gr. 35 di prodotto : dalle acque madri concentrate non si ricava altro.

Proprietà.— Cristalli rosso-bruni poco solubili in acqua, solubili in acido acetico ed alcool. Con NaOH ed iposolfito il jodio si separa parzialmente (circa 2 atomi).

Analisi :

I. *Titolazione del jodio con soluzione di iposolfito sodico* (1 cc. = = 0,0125692 di jodio) : indicatore salda d'amido.

Sostanza		*Imposolfito impiegato*	*J °/₀*
I. 0,1332		3,9	36,6
II. 0,1274	acetica	3,7	36,5
III. 0,1332		3,85	36,4

II. *Determinazione del jodio col metodo di Piria modificato da Schiff :* Titolazione metodo Vohlard.

Sostanza gr. 0,1753 $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ cc. 2,5 = gr. 0,11985 $AgNO_3$ =
= gr. 0,08953 di jodio.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{22}O_4N_2J_3$
J	51,07	53,58

Esperienze fisiologiche.

Il dottor Pietro Lenti nell'Istituto d'Igiene della R. Università di Napoli ha fatto diverse esperienze col derivato jodurato della p–etossifenilsuccinimide, dalle quali risulta che questa ha potere antisettico.

Il dottor Carlo Gioffredi, assistente alla Cattedra di materia medica e farmacologia, ha eseguito ricerche preliminari sull'azione biologica di questa sostanza. Egli non avendo potuto somministrare il composto per via ipodermica, a causa della sua insolubilità nell'acqua, lo ha somministrato invece a cani e conigli mescolandolo alle sostanze alimentari e mediante la sonda gastrica. In tal modo aumentando le dosi giorno per giorno, si sono amministrati fino a 17 cg. per Kg. di peso dell'animale nei conigli e 26 cg. nei cani, ossia fino a più di gr. 2,5 in una sola volta in un cane di media taglia.

Non si è notato con detta dose alcun disturbo : tutti gli organi e le funzioni sono restati normali; la frequenza respiratoria e del polso, la pressione sanguigna, la costituzione chimica e morfologica del sangue. Soltanto la temperatura è discesa di qualche decimo.

Nelle urine si è potuto anche riconoscere la presenza di piccole tracce di jodio per un tempo abbastanza lungo, cioè fino a 72 ore dopo la somministrazione; pruova questa di una graduale ma continua decomposizione nel tratto intestinale; e di un assorbimento continuo del jodio postosi in libertà.

Vista la mancanza di qualunque reazione sia locale che generale è da prevedersi che potranno essere sorpassate di molto le dette dosi senza alcun danno.

In seguito a queste ricerche il farmaco è stato anche amministrato ad ammalati specie con disturbi gastro–enterici, senza nes-

suna spiacevole complicanza. Anche nel Laboratorio batteriologico degl' Incurabili sono state fatte delle ricerche sulle feci dei varii infermi ai quali erasi somministrato il farmaco, al fine di studiare la sostanza sul contenuto batterio-intestinale e si è potuto constatare una reale azione antibatterica di essa sostanza.

Questa è stata infine applicata, sebbene in stretta misura, su ferite, ulceri, piaghe, ecc. e si è mostrata sempre un buon disseccante; sopratutto favorisce la formazione delle granulazioni, impedendo qualunque sviluppo batterico; questi risultati sono con molta probabilità dovuti al lento e graduale emettersi in libertà del jodio.

Inoltre anche il dottor Scalfati nella 2ª Clinica medica dell' Ospedale Gesù e Maria ed il Dottor Fonseca nell' Ospedale degli Incurabili hanno adoperato con successo questo composto nelle ferite atoniche, in cui il jodoformio non aveva dato buoni risultati. Le ulteriori esperienze serviranno a completare ed avvalorare i risultati finora ottenuti, specificando la vera azione terapeutica delle sostanze descritte in questa nota.

Napoli. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica. Agosto 1895.

Azione degli acidi ossalico e malonico sopra il p-amidofenol ed i suoi eteri;

di E. CASTELLANETA.

(*Giunta il 1 settembre 1895*).

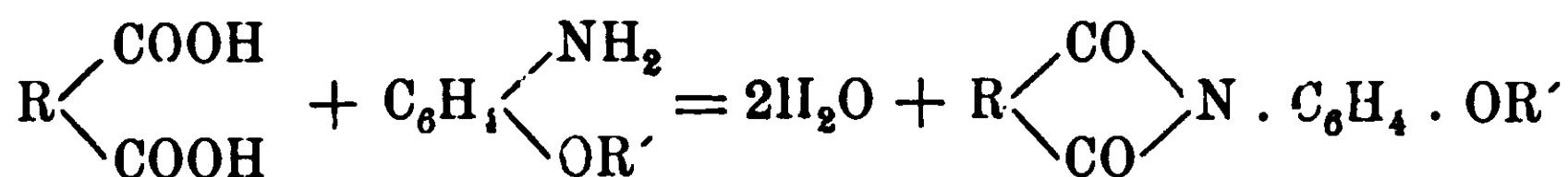
Incaricato dal Prof. Piutti di continuare, con gli acidi malonico ed ossalico, lo studio dell'azione degli acidi bibasici sopra il p-amidofenolo ed i suoi eteri, riferisco in questa nota sui derivati ottenuti con gli acidi suddetti.

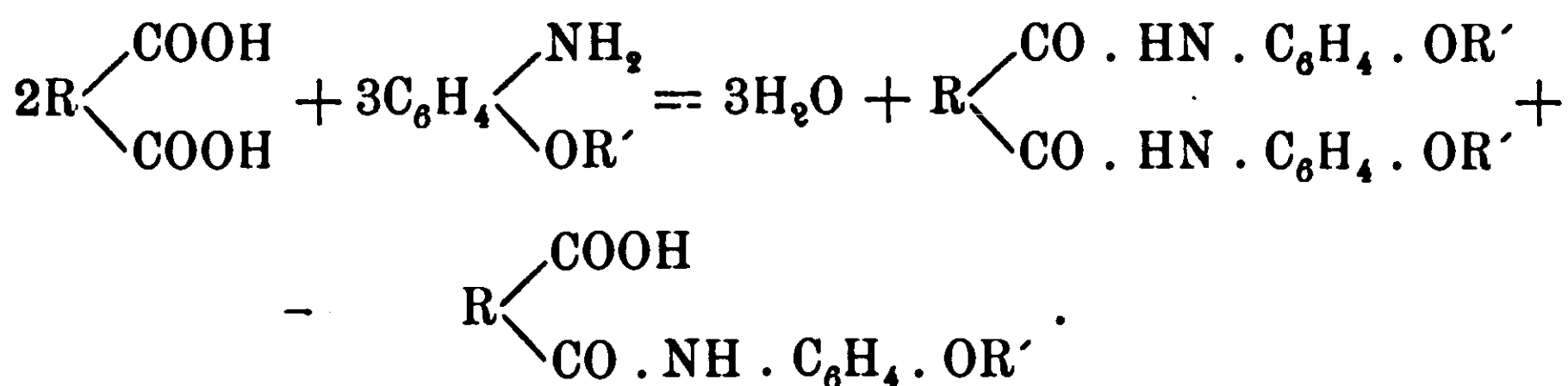
Prima di entrare nella trattazione di ciascun composto, credo utile premettere le seguenti considerazioni generali.

La reazione per gli acidi ossalico e malonico non si compie, come per gli acidi ftalico e succinico (¹), fra una molecola di acido

(¹) Rend. Acc. fis. e matem. di Napoli fas. 3° 1893 e Orosi, settembre 1893.

ed una di amidofenolo con formazione di una imide sostituita, secondo l'equazione:

$$R\langle{}^{COOH}_{COOH} + C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{OR'} = 2H_2O + R\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \,.\, C_6H_4 \,.\, OR'$$

ma invece fra due molecole di acido e tre di amidofenolo con formazione di una diamide sostituita e di un amidoacido monosostituito, secondo l'equazione:

$$2R\langle{}^{COOH}_{COOH} + 3C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{OR'} = 3H_2O + R\langle{}^{CO \,.\, HN \,.\, C_6H_4 \,.\, OR'}_{CO \,.\, HN \,.\, C_6H_4 \,.\, OR'} + R\langle{}^{COOH}_{CO \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, OR'} .$$

Per questi acidi quindi la reazione si arresta ad una fase intermedia; nè può compiersi per ulteriore riscaldamento, perchè in tal caso le diamidi ottenute si decompongono.

La reazione ha però sempre luogo con eliminazione di acqua, per cui essa nelle sue linee generali non muta e le variazioni che avvengono, dipendono esclusivamente dalla natura degli acidi che reagiscono.

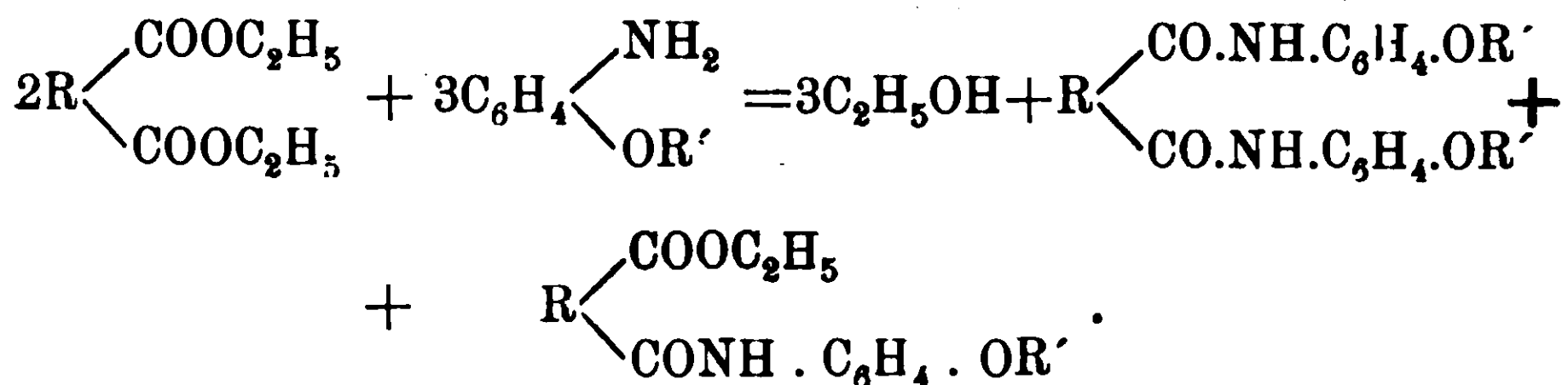
Per i singoli casi si deve poi osservare cho l'acido ossalico reagisce bene e può essere pure sostituito — talora con vantaggio — dall' ossalato dietilico. L' acido malonico invece, per la sua facile decomponibilità in acido acetico e anidride carbonica, non reagisce come tale con l'amidofenolo ed i suoi eteri, ma riscaldato con essi sviluppa anidride carbonica e dà i derivati acetilici corrispondenti; e, se invece degli amidofenoli si sono adoperati i relativi cloridrati, questi rimangono inalterati, mentre accanto a CO_2 si nota sviluppo di acido acetico.

Per questa ragione, acciocchè la reazione avvenga, all' acido malonico è necessario sostituire il suo etere dietilico.

In questo caso - come pure per l' ossalato dietilico — accanto

alla diamide non si forma l'acido, ma l'etere etilico corrispondente, secondo l'equazione (¹) :

$$2R\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 3C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OR'\end{cases} = 3C_2H_5OH + R\begin{cases}CO.NH.C_6H_4.OR'\\CO.NH.C_6H_4.OR'\end{cases} +$$

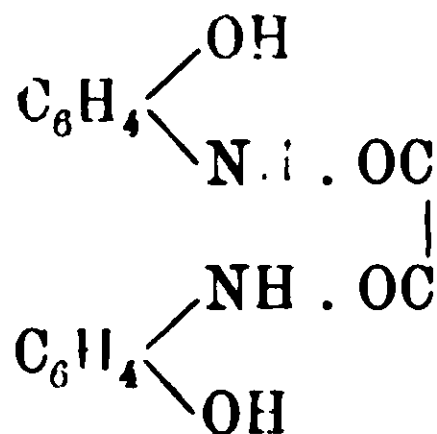
$$+ \quad R\begin{cases}COOC_2H_5\\CONH\,.\,C_6H_4\,.\,OR'\end{cases}.$$

Nella preparazione dei diversi composti, la reazione ha luogo anche quando agli amidofenoli si sostituiscono i loro cloridrati. Non si possono invece a questi sostituire, come per l'anidride ftalica e l'acido succinico, i derivati acetilici; perchè infatti, facendo gli esperimenti nelle stesse condizioni con acetil-p-a-fenetolo *(fenacetina)* ed acetil-p-a-fenmetolo *(metacetina)*, io osservavo che l'acido ossalico si decompone in gran parte, svolgendo anidride carbonica, e gli eteri ossalico e malonico distillano inalterati, mentre come prodotto fisso della reazione restano in gran parte fenacetina e metacetina.

Inoltre per l'acido (o etere) ossalico la quantità di diamide che si forma è piccola rispetto all'acido (o etere) ossamico che l'accompagna, mentre per l'etere malonico avviene il contrario.

I prodotti da me preparati sono poi i seguenti :

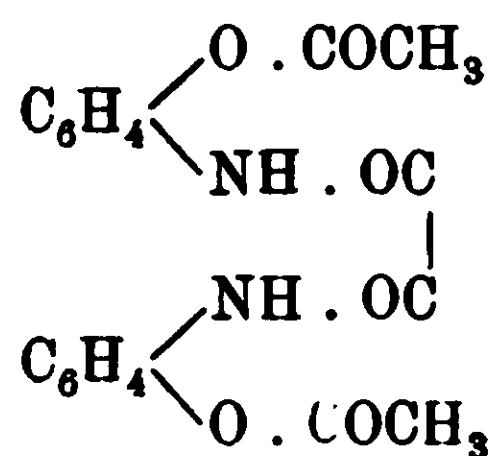
I. Derivati ossalici.

1° *di-p-ossifenilossamide*

(ossalil-di-p-amidofenolo)

non fonde: subl. verso 280°

(¹) Dall'amidofenolo non ho ottenuto nè l'amidoacido nè l'etere corrispondente, perchè quando si attendono questi composti si hanno prodotti neri, che è assai difficile purificare. Siccome poi il non averli ottenuti non influisce sull'andamento della reazione, così non ho creduto necessario insistervi.

2° *Acetil-di-p-ossifenilossamide*

$$\begin{array}{l} C_6H_4\langle^{O\,.\,COCH_3}_{NH\,.\,OC} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4\langle^{NH\,.\,OC}_{O\,.\,COCH_3} \end{array}$$

non fonde : subl. verso 260°

3° *di-p-metossifenilossamide*

(ossalil-di-amidofenmetolo)

$$\begin{array}{l} C_6H_4\langle^{O\,.\,CH_3}_{NH\,.\,OC} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4\langle^{NH\,.\,OC}_{O\,.\,CH_3} \end{array}$$

f. a 256°

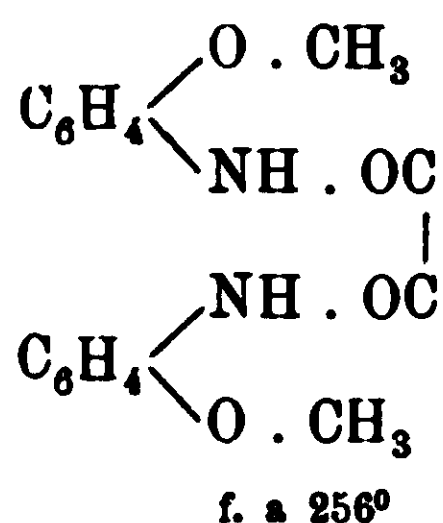
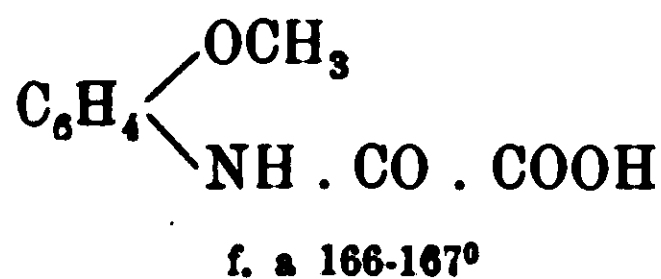
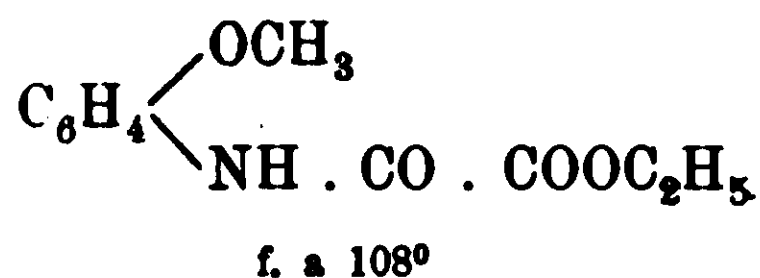
4° *Acido p-metossifenilossamico*

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH\,.\,CO\,.\,COOH}$$

f. a 166-167°

5° *p-metossifenilossamato etilico*

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH\,.\,CO\,.\,COOC_2H_5}$$

f. a 108°

6° *di-p-etossifenilossamide*

(ossalil-di-amidofenetolo)

$$\begin{array}{l} C_6H_4\langle^{O\,.\,C_2H_5}_{NH\,.\,OC} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4\langle^{NH\,.\,OC}_{O\,.\,C_2H_5} \end{array}$$

f. a 258°

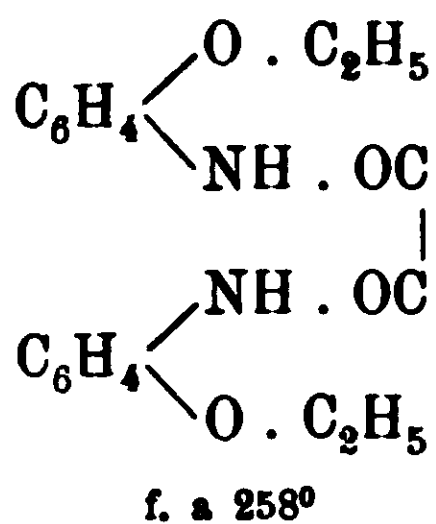
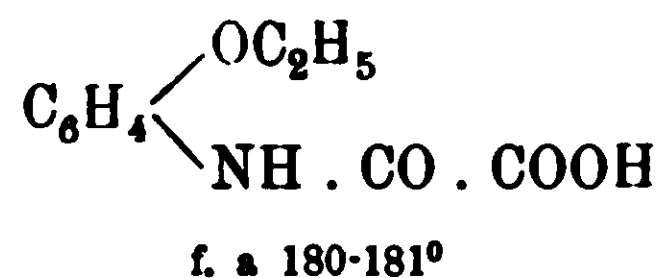
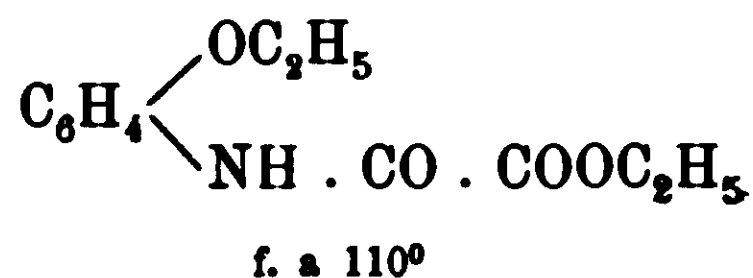
7° *Acido p-etossifenilossamico*

$$C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{NH\,.\,CO\,.\,COOH}$$

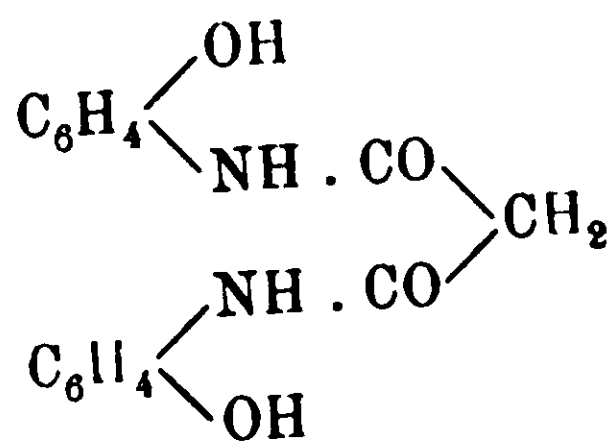
f. a 180-181°

8° *p-etossifenilossamato etilico*

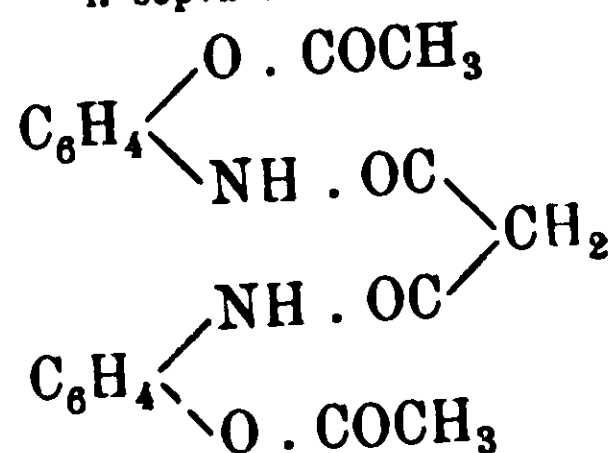
$$C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{NH\,.\,CO\,.\,COOC_2H_5}$$

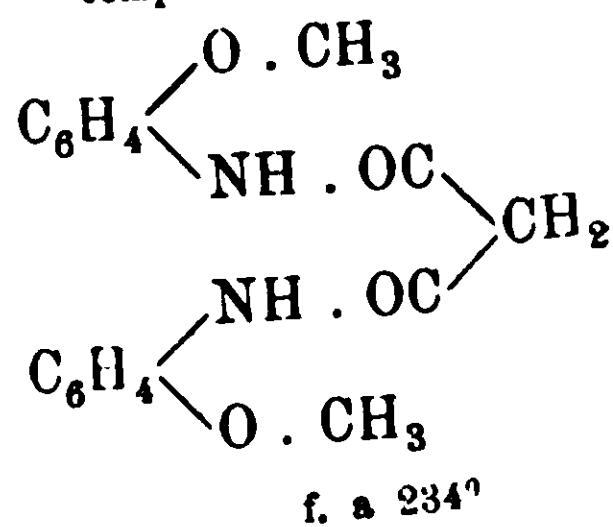
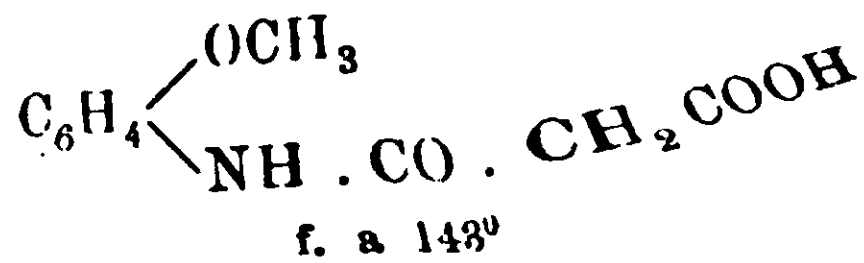
f. a 110°

II. Derivati malonici.

1° *di-p-ossifenilmalonamide* (malonil-di-p-amidofenolo)

$C_6H_4<^{OH}_{NH\,.\,CO}>CH_2$; $C_6H_4<^{NH\,.\,CO}_{OH}$

f. sopra 235° decomp.

2° *Acetil-di-p-ossifenilmalonamide*

$C_6H_4<^{O\,.\,COCH_3}_{NH\,.\,OC}>CH_2$; $C_6H_4<^{NH\,.\,OC}_{O\,.\,COCH_3}$

rammollisce a 190° e fonde completamente verso 210°

3° *di-p-metossifenilmalonamide* (malonil-di-p-amidofenmetolo)

$C_6H_4<^{O\,.\,CH_3}_{NH\,.\,OC}>CH_2$; $C_6H_4<^{NH\,.\,OC}_{O\,.\,CH_3}$

f. a 234°

4° *Acido p-metossifenilmalonamico*

$C_6H_4<^{OCH_3}_{NH\,.\,CO\,.\,CH_2COOH}$

f. a 143°

5° *p-metossifenilmalonamato etilico*

$C_6H_4<^{OCH_3}_{NH.CO.CH_2COOC_2H}$

f. a 73°

6° *di-p-etossifenilmalonamide* (malonil-di-p-amidofenetolo)

$C_6H_4<^{O\,.\,C_2H_5}_{NH\,.\,OC}>CH$; $C_6H_4<^{NH\,.\,OC}_{O\,.\,C_2H_5}$

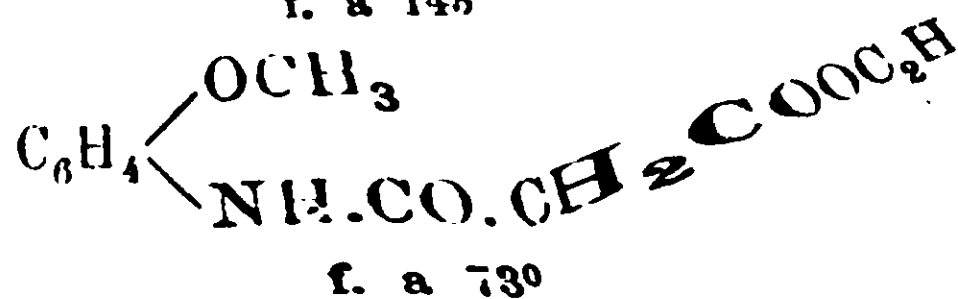
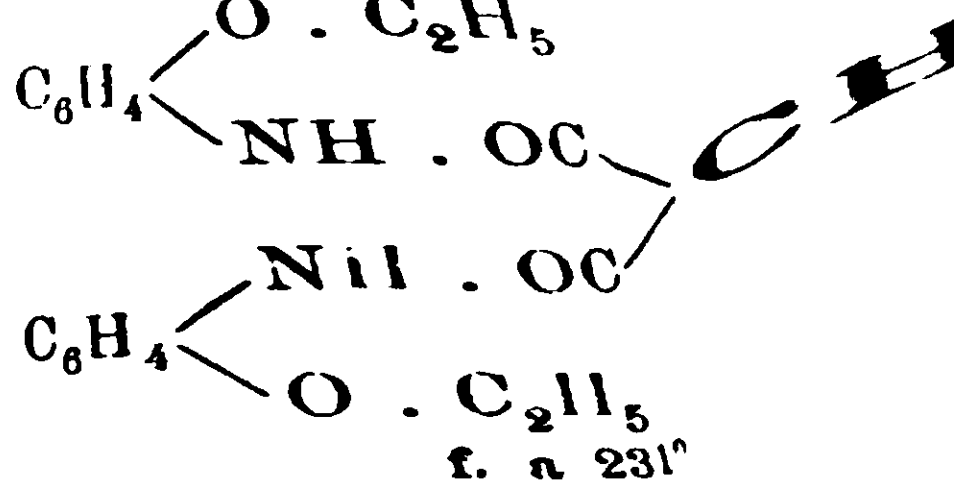
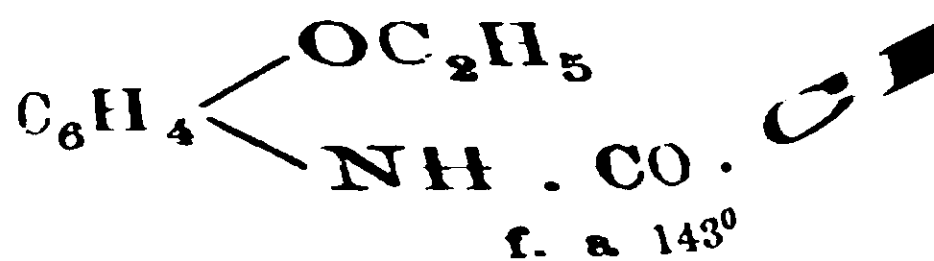
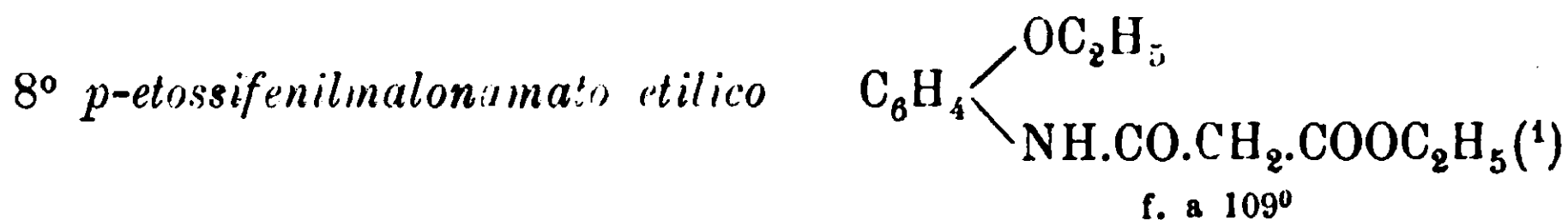
f. a 231°

7° *Acido p-etossifenilmalonamico*

$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH\,.\,CO\,.\,C}$

f. a 143°

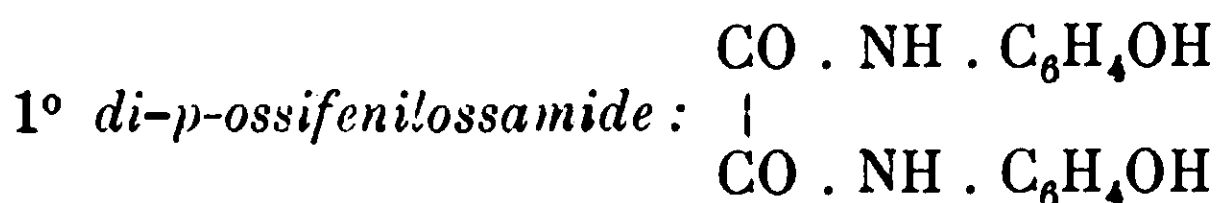
8° *p-etossifenilmalonamato etilico* $C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH.CO.CH_2.COOC_2H_5}$ [1]

f. a 109°

Dall'esame di tutti questi composti si scorge che la sostituzione dei gruppi alcoolici (CH_3, C_2H_5), all' H fenolico abbassa il punto di fusione e che l'abbassamento è generalmente maggiore nel derivato metilico.

A. DERIVATI OSSALICI.

I. Derivati del p-amidofenolo.

1° *di-p-ossifenilossamide:*

$$\begin{array}{l} CO \,.\, NH \,.\, C_6H_4OH \\ | \\ CO \,.\, NH \,.\, C_6H_4OH \end{array}$$

Preparazione a) dall' acido ossalico e p-amidofenolo. — Le due sostanze nella proporzione di circa 2 p. di acido ed 1 p. di amidofenolo si scaldano a bagno di sabbia in palloncino di vetro, finchè il prodotto comincia a sublimare. Durante l'operazione si nota prima semifusione della massa e poi sviluppo di anidride carbonica. Il prodotto molto scuro si lava per decantazione con alcool ed acido acetico caldi, che asportano l'eccesso di amidofenolo, indi si ricristallizza facendolo bollire a ricadere con molto acido acetico.

A causa della poca solubilità del composto è conveniente nel ricristallizzarlo usare estrattori a caldo, allo scopo anche di impedire i sussulti che il liquido subisce nel riscaldamento a ricadere in palloni di vetro.

[1] Alcuni di questi prodotti sono stati nel 1890 ottenuti per via diversa dal dottor. F. Nicola. Infatti questi, studiando l'azione dell'etere cianacetico sul p-amidofenetolo, sulla anisidina e sulla fenocolla (Ann. di Chim. e Farm. 1890. Vol. XVIII, pag. 353) ottenne dal p-amidofenetolo e dalla p anisidina, accanto al *cianacetil-p-a-fenetolo* ed alla *cianacetilanisidina,* solubili iu acqua bollente, duo prodotti solubili in alcool, che ritenne rispettivamente per *dietossifenilmalonamide* (f. a 212°) e *dimetossifenilmalonamide* (f. a 207°), i cui punti di fusione si allontanano però alquanto da quelli da me trovati.

Inoltro ossidaudo con permanganato potassico il cianacetil-amidofenetolo e la cianacetil-anisidina il dottor Nicola ottenne pure i due acidi etossifenilossamico e metossifenilossamico.

b) Dall'etere ossalico e p-amidofenolo. — Si fa bollire l'amidofenolo in circa il doppio del suo peso di etere, finchè la massa si rapprende. Il prodotto scuro, cristallino, si lava e si cristallizza come nel caso precedente.

Proprietà. — Piccoli cristalli più o meno colorati in grigio, che non fondono ma sublimano sopra 280°; insolubili in acqua, alcool, etere; poco solubili in acido acetico.

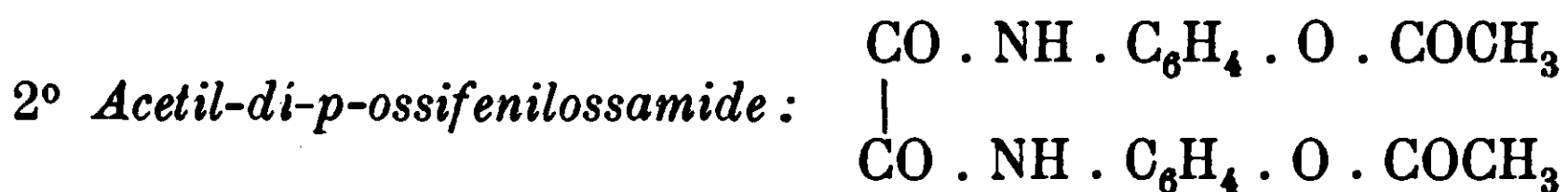
Analisi :

Sostanza gr. 0,247 danno CO_2 gr. 0,5512 e H_2O gr. 0,0952.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
C	60,86	61,76
H	4,28	4,41

2° *Acetil-di-p-ossifenilossamide :*

$$\begin{array}{l} CO \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, O \,.\, COCH_3 \\ | \\ CO \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, O \,.\, COCH_3 \end{array}$$

Preparazione. — Questo prodotto è stato ottenuto facendo bollire il precedente per qualche ora a ricadere con anidride acetica: si depone col raffreddamento.

Proprietà. — Bellissime scaglie quasi incolori, che sublimano verso 260°.

Analisi. — Di questo composto ho determinato soltanto l'azoto, nel cui percentuale si trova una notevole differenza rispetto all'amide, da cui si prepara.

Sostanza gr. 0,2261 Azoto a 0° e 760 mm. cc. 13,43 = = gr. 1,685552.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
N	7,45	7,86

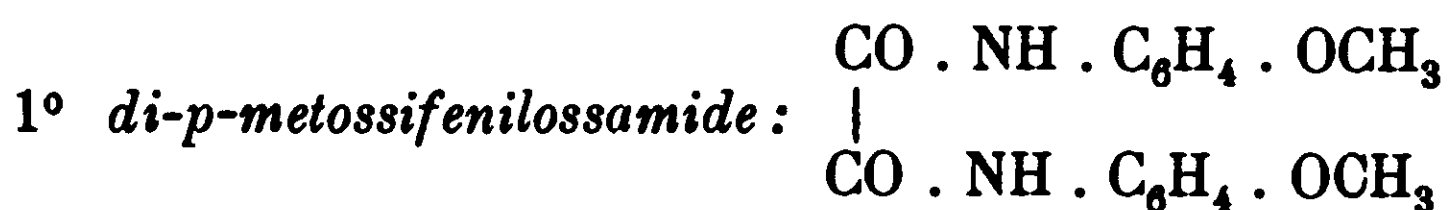
II. Derivati del p-amidofenmetolo (p-anisidina).

a) Dall'acido ossalico.—Si scalda 1 p. di p-anisidina o di cloridrato con circa 2 p. di acido. La massa fonde a 135° e svolge anidride carbonica, poi si rapprende a 170°. Verso 190° si sospende

il riscaldamento. Il prodotto si fa bollire con alcool che discioglie la maggior parte del prodotto, cioè l' *acido p-metossifenilossamico*, insieme all' eccesso di anisidina, mentre lascia indietro una porzione quasi bianca, che costituisce la *di-p-metossifenilossamide*, solubile in acido acetico, da cui si ricristallizza.

b) Dall'etere ossalico.—La p-anisidina o il suo cloridrato fatti bollire con circa il doppio di etere ossalico, finchè il liquido comincia a bollire (200°), danno col raffreddamento una massa cristallina, di cui la maggior parte è solubile in alcool, cioè il *p-metossifenilossamato etilico*, mentre non si discioglie la *di-p-metossifenilossamide.*

1° *di-p-metossifenilossamide:*

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \\ | \\ CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \end{array}$$

Proprietà. — Scaglie cristalline, insolubili in acqua, alcool ed etere, poco solubili in acido acetico: f. a 254°.

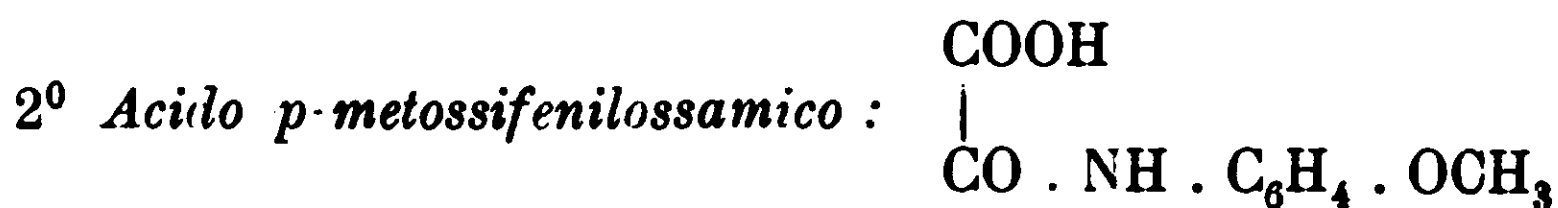
Analisi:

Sostanza gr. 0,3083 danno CO_2 gr. 0,7158 e H_2O gr. 0,1509.

Ossia in cento parti:

	trovato	calcolato
C	63,23	64,00
H	5,43	5,33

2° *Acido p-metossifenilossamico:*

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \end{array}$$

Preparazione.—Sciolto in alcool il prodotto dell'azione dell'acido ossalico sulla p-anisidina, si separa questo acido distillando il solvente e cristallizzando il residuo dall'acqua bollente. Si può anche ottenere saponificando a caldo il p-metilossamato etilico con carbonato sodico e precipitando la soluzione filtrata con acido cloridrico.

Proprietà. — Si presenta in cristalli prismatici bianchi, fusibili a 166-167°, solubili in acqua bollente, alcool ed etere.

Determinazione acidimetrica:

Sostanza gr. 0,2205 $\quad NaOH\ \frac{N}{10}$ cc. 11,2 = gr. 0,0448.

Ossia in cento parti :

trovato	calcolato
20,31	20,51

3° *p–metossifenilossamato etilico :* $\begin{matrix} COO\ .\ C_2H_5 \\ | \\ CO\ .\ NH\ .\ C_6H_4\ .\ OCH_3 \end{matrix}$

Questo prodotto cristallizza spontaneamente dalla soluzione alcoolica, in cui si ottiene, o meglio con l' aggiunta di acqua: si purifica ricristallizzandolo dall'acqua alcoolica bollente.

È in bellissime scaglie incolori, iridescenti, fus. a 108°, solubili in acqua bollente, alcool ed etere.

Analisi :

Sostanza gr. 0,2262 danno CO_2 gr. 0,493 e H_2O gr. 0,1262.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
C	59,43	59,19
H	5,75	5,83

Determinazione di azoto col metodo Kjeldahl :

Soluzione $\frac{N}{10}$ di H_2SO_4 cc. 10,35 = gr. 0,01449 di N.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
N	6,13	6,27

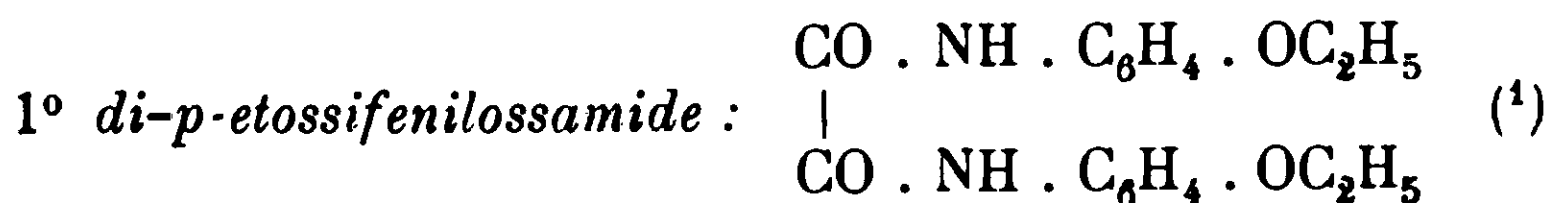
III. Derivati del p-amidofenetolo (p-fenetidina).

a) Dall'acido ossalico. — Si scaldano in palloncino a bagno di sabbia circa 2 p. di acido ed 1 di fenetidina o di cloridrato fino a circa 200°. Il prodotto cristallino scuro si fa bollire con alcool, che estrae l'*acido p-etossifenilossamico* e lascia indisciolta una piccola porzione, costituita dalla *di-p-etossifenilossamide,* che si ricristallizza dall'acido acetico.

b) Dall'etere ossalico. — Si fa bollire la fenetidina con circa il doppio di ossalato dietilico fino a quasi 300°. Il prodotto conden-

sato si fa bollire con alcool che ne discioglie la maggior parte, costituita da *p-etossifenilossamato etilico*, mentre non discioglie la *di-p-etossifenilossamide.*

1° *di-p-etossifenilossamide :*

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,OC_2H_5 \end{array} \quad (1)$$

Proprietà.—È una sostanza microcristallina insolubile in acqua, alcool ed etere, difficilmente in acido acetico, inattaccabile dagli idrati alcalini.

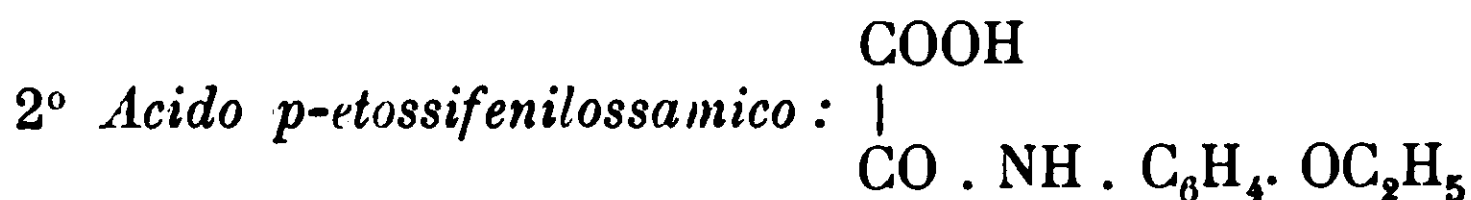
Analisi :

	I.	II.
Sostanza gr.	0,277	0,3386.
CO_2 gr.	0,6639	0,812.
H_2O gr.	0,1508	0,1838.

Ossia in cento parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	65,43	65,40	65,85
H	6,03	6,03	6,09

2° *Acido p-etossifenilossamico :*

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4.\,OC_2H_5 \end{array}$$

Questo acido, che, come si è detto sopra, viene separato dal prodotto della reazione mediante l'alcool, si purifica distillando il solvente e ricristallizzando il residuo dall' acqua bollente. Si può anche ottenere, come l'acido p-metossifenilossamico, dall'etere corrispondente.

(1) Questo composto fu pure da me ottenuto mediante l'azione del joduro di etile sulla di-p-ossifenilossamide. Questa operazione fu fatta allo scopo di identificare i prodotti e fu condotta in questo modo : dapprima feci bollire a ricadere per parecchie ore la di-p-ossifenilossamide con soluzione alcoolica concentrata di KOH e con C_2H_5J, ma ne risultò la medesima sostanza. Ripetetti quindi l' esperienza in tubo chiuso adoperando KOH e C_2H_5J nella proporzione 2 : 1 rispetto alla sostanza. Tenuta a 110° per molte ore la massa resta disciolta a caldo, ma per raffreddamento cristallizza subito in un prodotto bianco-grigiastro, fusibile verso 256-258°, poco solubile in acido acetico: cioè la di-p-etossifenilossamide.

È in scagliette incolori-rossicce, fusibili a 180-181° con decomposizione, solubili in acqua bollente, alcool ed etere.

Determinazione acidimetrica :

Sostanza gr. 0,225 NaOH $\frac{N}{10}$ imp. cc. 10,75 = gr. 0,043.

Ossia in cento parti :

trovato	calcolato
19,11	19,13

3° *p-etossifenilossamato etilico :* $\begin{matrix} COO\ .\ C_2H_5 \\ | \\ CO\ .\ NH\ .\ C_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$

Questo composto, che si ottiene analogamente al derivato della p-anisidina, si presenta anche come quello in scagliette bellissime iridescenti, fusibili a 110-111°, solubili in acqua bollente, in alcool ed in etere.

Analisi :

Sostanza gr. 0,2199 danno CO_2 gr. 0,4904 e H_2O gr. 0,1218.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
C	60,82	60,75
H	6,15	6,32

Determinazione di acido col metodo Kjeldahl :

Sostanza gr. 0,2212 soluzione $\frac{N}{10}$ di H_2SO_4 cons. cc. 9,05 = = gr. 0,01267 di azoto.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
N	5,72	5,90

B. DERIVATI MALONICI.

I. Derivati del p-amidofenolo.

1° *di-p-ossifenilmalonamide :* $CH_2 \begin{cases} CO\ .\ NH\ .\ C_6H_4 \\ CO\ .\ NH\ .\ C_6H_4 \end{cases}$

Preparazione.—Scaldando circa 2 p. di etere malonico di p-amidofenolo a bagno di acido solforico o di sabbia

circa 185°, si ottiene una massa scura, che si purifica bene, facendola bollire con soluzione di carbonato sodico, perchè dalla soluzione verde, il prodotto si deposita col raffroddamento in belle scagliette lucenti.

Proprietà. — Scaglie incolore-grigiastre, splendenti, fusibili sopra 235° con decomposizione; solubili in alcool ed acido acetico caldi, alquanto in acqua bollente, solubili senza decomposizione nelle soluzioni di carbonati alcalini, insolubili in etere.

Analisi:

Sostanza gr. 0,2043 danno CO_2 gr. 0,4706 e H_2O gr. 0,092.

Ossia in cento parti:

	trovato	calcolato
C	62,82	62,93
H	5,00	4,89

2° *Acetil-di-p-ossifenilmalonamide:* $CH_2\langle\begin{matrix}CONH\ .\ C_6H_4OCOCH_3\\CONH\ .\ C_6H_4OCOCH_3\end{matrix}$

Preparazione.— Il composto antecedente si fa bollire a ricadere con anidride acetica per circa un'ora. Il liquido filtrato lascia deporre col raffreddamento—meglio aggiungendo acqua— il derivato acetilico.

Proprietà. —È una sostanza polverosa bianca, solubile in alcool bollente da cui cristallizza, insolubile in acqua ed in etere. Rammollisce verso 190° e fonde verso 210°.

Analisi. — Di questo composto, che seccato sopra 100°, dà con acido solforico ed alcool, a caldo, odore di etere acetico, ho creduto sufficiente determinare soltanto l'azoto col metodo Kjeldahl:

Sostanza gr. 0,2392, soluzione $\frac{N}{10}$ di H_2SO_4 imp. cc. 12,55 =

= gr. 0,0175 di azoto.

Ossia in cento parti:

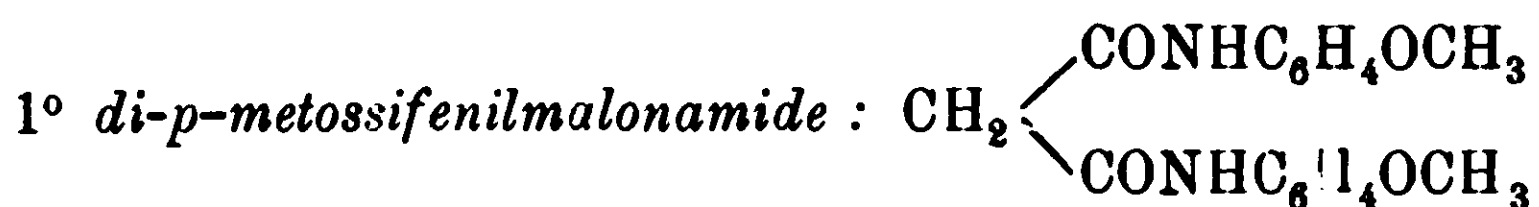
	trovato	alcolatoc
N	7,34	7,60

II. Derivati del p-amidofenmetolo (p-anisidina).

L'etere malonico (2 p.) si scalda a bagno di sabbia insieme ad

1 p. di p-anisidina o del suo cloridrato fino a circa 190°. La massa fusa, che cristallizza col raffreddamento, si discioglie a ricadere in alcool e si lascia in riposo. Il prodotto che si separa *(di-p-metossifenilmalonamide)* si ricristallizza dall'alcool bollente.

Dalle acque madri alcooliche si precipita con acqua un prodotto cristallino *(p-metossifenilmalonamato etilico)*, che si ricristallizza dall'acqua bollente.

1° *di-p-metossifenilmalonamide :* $CH_2 \begin{cases} CONHC_6H_4OCH_3 \\ CONHC_6H_4OCH_3 \end{cases}$

Proprietà. — Cristalli bianchi aciculari fusibili a 232-233°, solubili in alcool ed acido acetico bollenti, insolubili in acqua ed etere, indecomponibili dalla potassa.

Analisi :

Sostanza gr. 0,1613 danno CO_2 gr. 0,3834 e H_2O gr. 0,0832.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
C	64,82	64,96
H	5,73	5,73

2° *p-metossifenilmalonamato etilico :* $CH_2 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ CO\,.\,NHC_6H_4OCH_3 \end{cases}$

Proprietà. — Magnifici cristalli aciculari fusibili a 73°, solubili in acqua bollente, alcool, acido acetico ed etere.

Analisi :

Sostanza gr. 0,190 danno CO_2 gr. 0,4267 e H_2O gr. 0,110.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
C	61,24	60,76
H	6,43	6,35

3° *Acido p-metossifenilmalonamico :* $CH_2 \begin{cases} COOH \\ CONHC_6H_4\,.\,OCH_3 \end{cases}$

Preparazione.—Si ottiene facendo bollire l'etere precedente con

soluzione di idrati o meglio carbonati alcalini e quindi precipitando il liquido filtrato con acido cloridrico.

Proprietà. — È in piccole scagliette incolori, fusibili a 143° con decomposizione; solubili in acqua bollente da cui cristallizza, in alcool ed etere.

Determinazione acidimetrica:

Sostanza gr. 0,1832, NaOH $\frac{N}{10}$ imp. cc. 8,65 = gr. 0,0346.

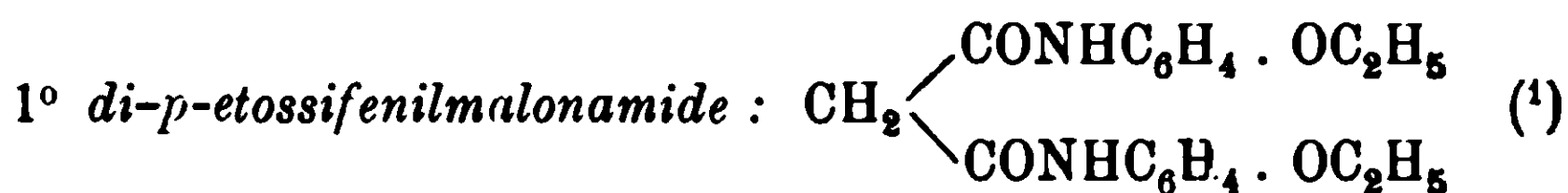
Ossia in cento parti:

trovato	calcolato
18,94	19,13

III. Derivati del p-amidofenetolo (p-fenetidina).

Scaldando insieme fino a 180° a bagno di sabbia 2 p. di etere malonico con 1 p. di fenetidina o del suo cloridrato, si ottiene un liquido scuro, che col raffreddamento si rapprende in una massa cristallina, solubile in alcool caldo. Il prodotto che si separa col raffreddamento è *di-p-etossifenilmalonamide*, che si ricristallizza dall'alcool.

Nelle acque madri alcooliche resta il *p-etossifenilmalossamato etilico*, che viene precipitato con aggiunta di acqua e quindi ricristallizzato dall'acqua bollente.

1° *di-p-etossifenilmalonamide*: $CH_2\left\langle\begin{array}{l}CONHC_6H_4 . OC_2H_5\\CONHC_6H_4 . OC_2H_5\end{array}\right.$ (1)

Proprietà. — Questa sostanza cristallizza in begli aghetti lucenti fusibili a 233–234°, insolubili in acqua ed etere, solubili in alcool ed acido acetico, indecomponibili dalla potassa.

Analisi:

	I.	II.	III.
Sostanza gr.	0,3338	0,2788	0,2205.
CO_2 gr.	0,8112	0,6732	0,5432.
H_2O gr.	0,2039	0,162	0,1313.

(1) Anche questo, come l'analogo composto ossalico, fu ottenuto pure dall'azione del C_2H_5J in presenza di KOH sulla di-p-ossifenilmalonamide. A tale uopo bastò semplicemente fare la soluzione alcoolica del miscuglio, perchè spontaneamente si venne mano mano depositando la di-p-etossifenilmalonamide.

Ossia in cento parti :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	65,88	65,85	67,19	66,66
H	6,68	6,46	6,61	6,43

2° *p-etossifenilmalonamato etilico :* $CH_2\langle{}^{COOC_2H_5}_{CO\,.\,NHC_6H_4OC_2H_5}$

Proprietà, — Si presenta in bellissime scaglie lucenti fusibili a 109°, solubili in acqua bollente, solubilissime in alcool ed acido acetico, solubili in etere.

Analisi :

	I.	II.
Sostanza gr.	0,2554	0,2114.
CO_2 gr.	0,5823	0,4818.
H_2O gr.	0,1593	0,130.

Ossia in cento parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	62,18	62,15	62,15
H	6,93	6,83	6,77

3° *Acido p-etossifenilmalonamico :* $CH_2\langle{}^{COOH}_{CONHC_6H_4OC_2H_5}$

Preparazione.—Questo acido si ottiene saponificando l'etere precedente con soluzione calda di idrati o meglio carbonati alcalini, precipitando la soluzione limpida con acido cloridrico e ricristallizzando il prodotto dall'acqua bollente.

Proprietà. — È in scagliette incolori fusibili a 143° con decomposizione, solubili in acqua bollente, in alcool ed etere.

Analisi :

Sostanza gr. 0,1862 danno CO_2 gr. 0,404 e H_2O gr. 0,0968.

Ossia in cento parti :

	trovato	calcolato
C	59,17	58,92
H	5,76	6,25

Determinazione acidimetrica :

Sostanza gr. 0,1442 , NaOH $\frac{N}{10}$ imp. cc. 6,35=gr. 0,0254 di NaOH.

Ossia in cento parti :

trovato	calcolato
17,62	17,48

Napoli, Istituto di Chimica farmaceutica e tossicolgica della R Università.

Sugli allumi di sesquiossido di titanio;

nota preliminare di A. PICCINI.

Allo scopo di assicurarmi la priorità della ricerca su questo argomento descrivo brevemente l'allume di titanio e cesio :

$$Ti^2O^3 . 3SO^3 + Cs^2O . SO^3 + 24H^2O \quad ,$$

riserbandomi poi di descrivere quelli di rubidio, di potassio, di ammonio etc., quando gli avrò tutti ottenuti allo stato di perfetta purezza; la qual cosa richiederà qualche tempo, essendo essi molto alterabili e più solubili dei corrispondenti di vanadio, cromo etc.

Si scioglie l'acido titanico idrato nella minore quantità possibile di acido solforico diluito (1 : 10): nella soluzione filtrata si determina il titanio; a un dato volume di essa si aggiunge la quantità calcolata di solfato di cesio e si riduce il liquido mediante il polo negativo della pila, nell' apparecchio medesimo che servì per la preparazione degli allumi di vanadio. A mano a mano che la riduzione procede, il liquido si fa di un color violetto sempre intenso e, dopo 24 ore, si ottiene un abbondante precipitato cristallino di allume di titanio e cesio.

I cristalli ottenuti dalla depurazione del prodotto greggio furono studiati dal dottor Bartalini: essi sono di colore violaceo, meno intenso di quello del corrispondente allume di vanadio; appartengono al sistema monometrico (emiedria piritoedrica); presentano costantemente le facce dell'ottaedro e del piritoedro, qualche volta anche quelle del cubo. In presenza dell'aria si alterano ben presto, divengono bianchi e vanno in deliquescenza: riscaldati perdono l'acqua, e insieme anche acido solforico, lasciando un residuo violaceo scuro con dei punti bianchi. Sono pochissimo solubili nell'acqua a freddo; a caldo, in presenza dell'aria, danno acido titanico che si precipita. In questo allume fu dosato il titanio ed il cesio, pesando il primo allo stato di biossido, il secondo allo stato di solfato: si trovò Ti^2O^3 12,11 $^0/_0$ e Cs^2O 23,75 $^0/_0$ (calcolato 12,24—23,88 $^0/_0$).

Firenze. Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto Superiore. Dicembre 1895.

INDICE DEGLI AUTORI.

Le lettere *a b* indicano le parti I e II del volumo XXV.

D

E

F

G

H

J

K

L

M

N

O

P

R

S

T

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicate colle lettere *a* e *b*.

A

B

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V